K. XXVI. 15. b.

Ch. a. 139. / 2.

Handbuch

der

analytischen Chemie

von

Heinrich Rose.

ZWEITER BAND.

Die Lehre von den quantitativen chemisch-analytischen Untersuchungen.

Vierte Auflage.

Berlin, 1838.

Bei Ernst Siegfried Mittler.

STAATSBIBLIOTHEK
BAMBERG

Inhalt.

	Seite
I. Kalium	2 bis 6
II. Natrium	6 — 10
III. Lithium	10 — 14
IV. Baryum	14 — 16
V. Strontium	16 — 18
VI. Calcium	18 — 27
VII. Magnesium	27 — 43
VIII. Aluminium	43 — 53
IX. Beryllium	53 — 56
X. Thorium	56 — 58
XI. Yttrium	58 — 59
XII. Cerium	59 — 61
XIII. Zirconium	61 — 62
XIV. Mangan	62 — 74
XV. Eisen	74 — 105
XVI. Zink	105 — 115
XVII. Kobalt	115 — 128
XVIII. Nickel	128 — 137
XIX. Cadmium	137 — 140
XX. Blei	140 — 145
XXI. Wismuth	145 — 150
XXII. Uran	150 — 154
XXIII. Kupfer	154 — 164
XXIV. Silber	164 — 169
XXV. Quecksilber	169 — 186
XXVI. Rhodium	187 — 191

		Seite
XXVII.	Palladium	191 bis 193
XXVIII.	Iridium	194 — 195
XXIX.	Osmium	195 — 207
XXX.	Platin	207 — 226
XXXI.	Gold	226 — 240
XXXII.	Zinn	240 — 248
XXXIII.	Titan	248 — 258
XXXIV.	Antimon	258 — 275
XXXV.	Wolfram	275 — 282
XXXVI.	Molybdän	282 — 285
XXXVII.	Vanadin	285 — 288
XXXVIII.	Chrom	288 — 300
XXXIX.	Arsenik	300 — 325
XL.	Tellur	325 — 333
XLI.	Selen	333 — 345
XLII.	Schwefel	346 — 394
XLIII.	Phosphor	395 — 424
XLIV.	Kiesel	425 — 480
XLV.	Tantal	481 — 484
XLVI.	Kohle	485 — 518
XLVII.	Bor	518 — 523
XLVIII.	Fluor	523 — 542
XLIX.	Chlor	542 — 570
L.	Brom	570 — 575
LI.	Jod	575 — 579
LII.	Stickstoff	580 — 596
LIII.	Wasserstoff	596 — 749

Tafeln, welche dazu dienen, bei quantitativen Analysen aus der gefundenen Menge einer Substanz die einer andern zu berechnen 751 — 885

Zusätze 886 — 896

Anhang 897 — 903

Register 904 — 927

Der zweite Band dieses Werkes enthält eine Beschreibung der Methoden, nach welchen die Bestandtheile in zusammengesetzten Substanzen von einander getrennt, und ihrer Menge nach bestimmt werden können, wenn die qualitative Zusammensetzung schon gefunden ist.

Die Beschreibung der Methoden, nach welchen die quantitative Bestimmung der Substanzen geschieht, ist so geordnet, daſs die Körper, die man Basen nennt, den Anfang machen, und daſs dann diejenigen folgen, welche in ihren Verbindungen saure Eigenschaften zeigen. Bei dem Kalium ist die quantitative Bestimmung des Kali's beschrieben worden; bei dem darauf folgenden Natrium nicht nur die des Natrons, sondern es sind hierbei auch Methoden angeführt, nach welchen dasselbe vom Kali quantitativ getrennt wird; und so findet man in der ganzen Reihe der einfachen Körper zuerst die Art und Weise angegeben, wie die quantitative Bestimmung derselben geschieht, und dann folgen hinter einander die Methoden, nach welchen sie in ihren Verbindungen von allen vorhergehenden getrennt werden. Bei dieser Anordnung wird man ohne Schwierigkeit sogleich alle Methoden auffinden können, die man bei einer vorkommenden quantitativen Analyse nachzuschlagen wünscht. Das Auffinden wird noch mehr durch das Register erleichtert, welches diesem Bande zugefügt worden ist.

I. Kalium.

Bestimmung des Kaliums und des Kali's. — Man bestimmt die Quantität des Kaliums oder des Kali's in einer zu untersuchenden Substanz, wenn es von keiner andern Base getrennt werden soll, in den meisten Fällen als schwefelsaures oder kohlensaures Kali, oder auch als Chlorkalium, und berechnet aus dem Gewichte dieser Salze die Menge des Kaliums oder des Kali's nach den Tabellen, welche am Ende dieses Theils dem Werke hinzugefügt sind.

Ist das Kali als schwefelsaures Kali in einer Auflösung enthalten, so dampft man diese bei gelinder Hitze bis zur Trocknifs ab; der erhaltene Rückstand wird darauf geglüht und gewogen. Das Abdampfen geschieht am besten in einer Platinschale; nur in Ermangelung derselben, oder auch, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure zusammen enthalten sind, bedient man sich dazu einer Porcellanschale. Die trockne Masse wird aus der Abdampfschale so gut wie möglich, mit Hülfe eines Platinspatels, in eine kleine, tarirte Platinschale, oder in einen Platintiegel gebracht. Damit nichts im Gefäfse zurückbleiben kann, spült man es noch mit Wasser aus, und giefst dieses ebenfalls in die kleine Platinschale oder in den Platintiegel; darauf dampft man das Ganze vorsichtig ab und glüht den Rückstand.

Das schwefelsaure Kali mufs indessen vor dem Glühen ziemlich lange in einer stärkeren Hitze erhalten werden, damit es beim Glühen nicht decrepitire, wodurch ein bedeutender Verlust entstehen kann. War in der Auflösung ein Ueberschufs von Schwefelsäure, so erhält man nach dem Abdampfen zweifach schwefelsaures Kali, das beim Glühen im Platintiegel den Ueberschufs der Schwefelsäure sehr schwierig vollständig verliert. Um es leicht und vollständig in neutrales schwefelsaures Kali zu ver-

wandeln, mufs man es, nach Berzelius Vorschrift, gelinde glühen, darauf in den Platintiegel ein kleines Stückchen trocknes kohlensaures Ammoniak auf einem kleinen Platinblech so hineinlegen, dafs der Deckel des Tiegels dasselbe lose bedeckt, und dann eine starke Glühhitze anwenden. Der Ueberschufs der Schwefelsäure im zweifach schwefelsauren Kali entweicht leicht in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, und es bleibt neutrales schwefelsaures Kali zurück; die Masse, die früher leicht schmolz, ist nun aufserordentlich schwer schmelzbar.

Ist in der Flüssigkeit das Kalium als Chlorkalium enthalten, so dampft man dieselbe ebenfalls zur Trocknifs ab, und erhitzt die trockne Masse bis zum anfangenden Glühen in einem kleinen, tarirten Platintiegel. Es ist dabei sehr nothwendig, den Deckel auf den Platintiegel zu setzen, weil durch's Glühen beim Zutritt der Luft etwas Chlorkalium verflüchtigt werden könnte.

Ist in der Flüssigkeit blofs kohlensaures Kali enthalten, so kann man dieselbe ebenfalls abdampfen, und das kohlensaure Kali im Platintiegel glühen. Da aber das kohlensaure Kali sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so läfst es sich nach dem Glühen schwer mit gehöriger Sicherheit wägen. Es ist daher besser, zu der Flüssigkeit vor dem Abdampfen Chlorwasserstoffsäure zu setzen, und dann aus dem erhaltenen Chlorkalium die Menge des kohlensauren Kali's nach den Tabellen zu berechnen. Man kann auch erst das zur Trocknifs abgedampfte und geglühte kohlensaure Kali wägen, dann noch dasselbe im Platintiegel mit Chlorwasserstoffsäure behandeln, und darauf das Ganze sehr vorsichtig bis zur Trocknifs abdampfen und glühen, um aus dem erhaltenen Chlorkalium die Menge des kohlensauren Kali's zu berichtigen. Diese Methode erfordert aber sehr viel Behutsamkeit; es mufs die Chlorwasserstoffsäure zu dem kohlensauren Kali in den kleinsten Mengen gesetzt werden, damit durch das Entweichen der Kohlensäure kein starkes Sprützen ver-

ursacht wird, wodurch ein bedeutender Verlust entstehen kann. Während des Hinzusetzens der Säure mufs der Tiegel mit einem Uhrglase oder mit einer anderen concaven Glasplatte bedeckt werden, damit durch's Sprützen nichts verloren geht. Nach der Sättigung spült man die Glasplatte ab, und dampft die Flüssigkeit vorsichtig bis zur Trocknifs ab.

Ist das Kali in der Flüssigkeit an Salpetersäure gebunden, so dampft man die Auflösung ebenfalls bis zur Trocknifs ab, und setzt dann die trockne Masse einer mäfsigen Hitze, welche die des kochenden Wassers nicht sehr übersteigen darf, so lange aus, bis man das Gewicht derselben dadurch nicht mehr verändert findet. Man mufs das salpetersaure Kali nicht bis zum Schmelzen erhitzen, weil es durch zu langes Schmelzen zum Theil zersetzt werden kann. Enthält das salpetersaure Kali Spuren von organischen Substanzen, so erfolgt dadurch die Zersetzung eines Theils der Salpetersäure mit Detonationen, wodurch leicht etwas von der Masse verloren gehen kann.

Ist das Kali an eine andere Säure gebunden, so bestimmt man die Quantität desselben nach Methoden, die in der Folge umständlich werden beschrieben werden. Nur die Methode soll hier noch angeführt werden, dasselbe quantitativ zu bestimmen, wenn es an Säuren gebunden ist, die für sich in Spiritus auflöslich sind, wie dies bei den meisten derselben der Fall ist. Man löst dann die kalihaltige Verbindung in Wasser auf, setzt darauf eine Auflösung von Platinchlorid im Ueberschufs hinzu, und dampft das Ganze sehr vorsichtig beinahe bis zur Trocknifs ab. Es scheidet sich schon beim Zusatz der Platinchloridauflösung das schwerlösliche Kaliumplatinchlorid ab; doch wenn die Auflösung zu verdünnt ist, so geschieht dies erst während des Abdampfens der Flüssigkeit. Die beinahe trockne Masse wird mit Spiritus, oder wenn die Flüssigkeit durch das Abdampfen bis zu einem geringeren Volumen gebracht ist, mit Alkohol übergossen.

Das im Spiritus unlösliche Kaliumplatinchlorid filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum, süfst es mit Spiritus aus und trocknet es vorsichtig; darauf berechnet man aus dem Gewichte desselben die Menge des Kali's. Ist die zu untersuchende kalihaltige Substanz in Spiritus oder Alkohol auflöslich, so kann man gleich zu der spirituösen Auflösung eine spirituöse Auflösung von Platinchlorid setzen, das dadurch gefällte Kaliumplatinchlorid abfiltriren und mit Spiritus aussüfsen. — In der vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirten spirituösen Flüssigkeit ist die Säure aufgelöst, mit welcher das Kali verbunden war.

Wenn die Menge des Kali's in der zu untersuchenden Verbindung, und daher die des erhaltenen Kaliumplatinchlorids nur gering ist, und das Gewicht von letzterem das mehrerer Centigrammen nicht übersteigt, so ist es nicht nöthig, dasselbe auf einem gewogenen Filtrum zu filtriren. Man kann dazu ein nicht gewogenes Filtrum anwenden, das aber nicht zu grofs sein mufs. Man glüht nach dem Aussüfsen mit Spiritus das Salz, aber mit Vorsicht, weil beim unvorsichtigen Glühen leicht mit den Dämpfen des Chlors etwas vom unzersetzten Salze und selbst etwas metallisches Platin entweichen kann. Man legt das Salz, ins Filtrum eingewickelt, in den Platintiegel, und erhitzt denselben mit ganz aufgelegtem Deckel lange Zeit mäfsig, wobei das Filtrum langsam verkohlt, und das Salz zersetzt wird, ohne dafs etwas davon mechanisch fortgerissen wird. Dann verbrennt man bei stärkerer Hitze bei geöffnetem Deckel die Kohle des Filtrums zu Asche, und übergiefst im Platintiegel den geglühten Rückstand mit Wasser, welches das Chlorkalium auflöst und fein zertheiltes Platin ungelöst zurückläfst, das wegen seiner grofsen specifischen Schwere sich leicht zu Boden setzt. Es wird so oft mit Wasser ausgesüfst, bis die abgegossene Flüssigkeit nicht mehr die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds trübt. Das Platin wird darauf getrocknet, geglüht und gewogen, worauf man aus der Menge des-

selben die Menge des Kaliums oder des Kali's nach den Tabellen berechnet.

Man mufs sich indefs hüten diese Methode anzuwenden, wenn die Menge des erhaltenen Kaliumplatinchlorids einen oder selbst einige Decigrammen beträgt. Man erhält in diesem Falle entweder ein nicht richtiges, oder nur bei grofser Sorgfalt und Vorsicht ein richtiges Resultat. Beim Glühen schmilzt das Chlorkalium und bedeckt die Kohle des Filtrums so, dafs sie später nach Oeffnung des Platindeckels nicht zu Asche verbrannt werden kann, was selbst dann schwer ist, wenn man durch Wasser den gröfsten Theil des Chlorkaliums aufgelöst, den Rückstand getrocknet und darauf geglüht hat.

II. Natrium.

Bestimmung des Natriums und des Natrons. — Ist Natrium als ein Natronsalz oder als Chlornatrium in einer Flüssigkeit enthalten, in welcher sich weiter keine andere Substanz befindet, die von ihm getrennt werden soll, so bestimmt man es auf dieselbe Weise, wie es beim Kalium gezeigt ist. Beim Glühen des einfach schwefelsauren Natrons hat man nicht leicht ein Decrepitiren zu befürchten. Wenn es einen Ueberschufs von Schwefelsäure enthält, so wird es eben so mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, wie das Kalisalz, um es in ein neutrales Salz zu verwandeln. — Das Chlornatrium darf, eben so wie das Chlorkalium, nicht stark geglüht werden, weil sich sonst etwas davon verflüchtigen könnte, doch ist das Chlornatrium minder flüchtig als das Chlorkalium. — Hat man das Natron als kohlensaures Natron zu bestimmen, so kann dies leichter geschehen, als wie mit dem kohlensauren Kali, weil es nicht so schnell und leicht Feuchtigkeit anzieht; es ist indessen gut, das kohlensaure Natron im gewogenen Platintiegel so lange zu glühen, bis es geschmolzen ist. — Von Säuren, die für sich im Spiritus

auflöslich sind, kann das Natron nicht auf die Weise, wie das Kali, von denselben durch Platinchlorid getrennt werden, da das Natriumplatinchlorid im Spiritus auflöslich ist.

Trennung des Natrons vom Kali. — Wenn Natron in einer Flüssigkeit mit Kali zusammen enthalten ist, so geschieht die quantitative Trennung beider auf folgende Weise: Man verwandelt beide Salze in Chlormetalle, und dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab; darauf bringt man die abgedampften Chlormetalle in einen tarirten Platintiegel, erhitzt sie bis zum anfangenden Glühen und wägt sie. Das erhaltene Salz wird dann mit dem $3\frac{3}{4}$fachen seines Gewichtes an krystallisirtem Natriumplatinchlorid vermischt, welche Menge gerade hinreichend ist, um die zu untersuchende Salzmasse, wenn sie nur aus Chlorkalium bestände, in Kaliumplatinchlorid zu verwandeln. In Ermangelung des Natriumplatinchlorids nimmt man eine Auflösung von Platinchlorid, zu welcher man etwas, aber nicht zu viel, Chlornatrium gesetzt hat, was ganz dieselben Dienste leistet. Das Gemenge wird mit sehr wenigem Wasser aufgelöst, und bei sehr gelinder Wärme in einer Platin- oder Porcellanschale beinahe bis zur Trocknifs abgedampft; darauf behandelt man es mit Spiritus, der ungefähr 60 Procent Alkohol enthält, wodurch Chlornatrium und überschüssig zugesetztes Natriumplatinchlorid aufgelöst werden. Das gebildete Kaliumplatinchlorid bleibt unaufgelöst zurück, es wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und mit Spiritus ausgesüfst; dann mufs es noch so lange bei sehr gelinder Hitze getrocknet werden, bis man bei wiederholter Wägung keine Verringerung des Gewichtes mehr bemerkt. Aus dem Gewichte des erhaltenen Kaliumplatinchlorids berechnet man die Menge des Chlorkaliums, das in dem zu untersuchenden Salzgemenge enthalten war. Die Menge des Chlornatriums findet man, wenn man das Gewicht des Chlorkaliums von dem der beiden Chlormetalle abzieht. — Statt

des Natriumplatinchlorids kann man sich des Platinchlorids bedienen, doch nicht mit gleich gutem Erfolge, weil dieses mehr geneigt ist, von Alkohol zersetzt zu werden. Wenn indessen die Menge des Chlornatriums gegen die des Chlorkaliums ziemlich bedeutend ist, so kann sehr gut eine Auflösung von Platinchlorid angewandt werden.

Diese Methode kann nicht benutzt werden, wenn man nicht nur die Menge des Kali's, sondern auch die des Natrons unmittelbar, und letzteres nicht aus dem Verluste bestimmen will. In diesem Falle kann zur Fällung des Kali's nur eine Platinchloridauflösung angewandt werden; nach dem Zusatze derselben dampft man vorsichtig bis fast zur Trocknifs ab, übergiefst die Masse mit Alkohol, und trennt das Kaliumplatinchlorid durch's Filtrum. — Zu der filtrirten Flüssigkeit setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure, verdünnt sie mit Wasser, und verjagt den gröfsten Theil des Spiritus durch gelindes Erwärmen. Darauf fällt man das zu der Auflösung überschüssig zugesetzte Platinchlorid vorsichtig durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Man trennt das gefällte Schwefelplatin durch's Filtrum und süfst es schnell mit kaltem Wasser aus; die filtrirte Flüssigkeit dampft man vorsichtig bis zur Trocknifs, erhitzt das erhaltene Chlornatrium bis zum anfangenden Glühen und wägt es.

Das Platin des überschüssig zugesetzten Platinchlorids kann, aufser durch Schwefelwasserstoffgas, auch auf die Art entfernt werden, dafs man nach Trennung des Kaliumplatinchlorids die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abdampft, und die trockne Masse hinlänglich, aber nicht zu stark, glüht, wodurch das Platin des Platinchlorids reducirt wird. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, welche das Chlornatrium auflöst und das reducirte Platin zurückläfst, welches durch Filtration getrennt wird. Die Auflösung des Chlornatriums wird zur Trocknifs abgedampft.

Hat man Kali und Natron als schwefelsaure Salze,

so müssen sie erst in Chlormetalle verwandelt werden, ehe sie auf die beschriebene Weise von einander getrennt werden können. Wie dies am besten geschieht, wird erst später (siehe Schwefel) beschrieben werden.

Nach Sérullas (Poggendorff's Annal., Bd. XXII. S. 292.) bietet die Ueberchlorsäure und einige überchlorsaure Salze ein bequemes Mittel dar, um Kali vom Natron in Verbindungen zu trennen. Das überchlorsaure Kali ist im Wasser sehr schwerlöslich und im Alkohol unlöslich, während das überchlorsaure Natron sehr leichtlöslich im Wasser und auch im stärksten Alkohol ist, was auch der Fall bei den meisten anderen Verbindungen der Ueberchlorsäure mit den Basen zu sein scheint.

Setzt man Ueberchlorsäure zu einer Auflösung von Kali- und Natronsalzen, so mufs zur Trennung beider Alkalien das Ganze vorsichtig beinahe bis zur Trocknifs abgedampft, und die Masse mit Alkohol behandelt werden, der das überchlorsaure Kali ungelöst zurückläfst, das überchlorsaure Natron indessen, und die Säure, die vorher mit den beiden Alkalien verbunden war, auflöst.

Sind beide Alkalien als Chlormetalle in einer wäfsrigen Auflösung enthalten, so bedient man sich zur Trennung beider des überchlorsauren Silberoxyds. Man setzt eine wäfsrige Auflösung dieses Salzes im Uebermaafs zu der Auflösung der Chlormetalle. Das erhaltene Chlorsilber wird abfiltrirt und vollständig mit heifsem Wasser ausgewaschen, damit alles überchlorsaure Kali vollständig aufgelöst bleibt. Man kann die Menge des erhaltenen Chlorsilbers bestimmen, um die Menge des Chlors zu erhalten, welche mit den alkalischen Metallen verbunden war. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Trocknifs abgedunstet, und die trockne Masse mit starkem Alkohol behandelt, welcher das überchlorsaure Natron und den Ueberschufs des hinzugesetzten überchlorsauren Silberoxyds auflöst, das überchlorsaure Kali hingegen ungelöst zurückläfst, das mit Alkohol ausgewaschen

werden mufs. Man glüht es darauf vorsichtig, wodurch es sich, unter Sauerstoffgasentwickelung, in Chlorkalium verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt und das des Kali's daraus berechnet. — Die alkoholische Auflösung des überchlorsauren Natrons und Silberoxyds wird ebenfalls bis zur Trocknifs abgedampft, der trockne Rückstand geglüht, und das entstandene Chlornatrium vom Chlorsilber durch Wasser getrennt, worauf man die Auflösung des Chlornatriums wiederum vorsichtig bis zur Trocknifs abdampft und das Gewicht des Chlornatriums bestimmt.

Sind Kali und Natron als schwefelsaure Salze von einander zu trennen, so bedient man sich dazu der überchlorsauren Baryterde, deren Auflösung man zu der der schwefelsauren Alkalien setzt. Nach Abscheidung der schwefelsauren Baryterde, und Auswaschung derselben mit heifsem Wasser, wird die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft, und das überchlorsaure Kali durch Alkohol abgeschieden. Von der alkoholischen Auflösung des überchlorsauren Natrons und der überschüssig hinzugesetzten überchlorsauren Baryterde wird der Alkohol abgedampft; man setzt darauf Wasser hinzu, und fällt die Baryterde vermittelst Schwefelsäure. Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Auflösung wird zur Trocknifs abgedunstet, und das schwefelsaure Natron mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, ehe man es seiner Menge nach bestimmt.

III. Lithium.

Bestimmung des Lithiums und des Lithions. — Lithion, wenn es von keiner anderen Base getrennt werden soll, wird eben so wie Kali und Natron quantitativ bestimmt. — Ist das Lithion mit Schwefelsäure verbunden, so ist es nicht nöthig, das schwefelsaure Lithion beim Glühen mit kohlensaurem Ammoniak zu behandeln; denn ein Ueberschufs von Schwefelsäure kann durch's Er-

hitzen leicht entfernt werden, weil es kein zweifach schwefelsaures Lithion giebt. — Da Chlorlithium leicht an der Luft zerfliefst, und sich deshalb nicht mit Genauigkeit wägen läfst, so ist es gut, dasselbe in schwefelsaures Lithion zu verwandeln. Will man es als Chlorlithium wägen, so darf man es vor dem Wägen nicht zu stark glühen, weil etwas davon sich durch's Glühen verflüchtigen kann. Es ist zwar weniger flüchtig als Chlorkalium, doch flüchtiger als Chlornatrium.

Wenn indessen die Menge des Lithions in einer Flüssigkeit sehr gering ist, und auch noch Natron und Kali darin enthalten sind, so wird das Lithion, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. IV. S. 246.), auf eine besondere Weise quantitativ bestimmt. Man setzt zu der Flüssigkeit etwas reine Phosphorsäure und reines kohlensaures Natron, so dafs letzteres im Ueberschusse zugegen ist; darauf dampft man sie bis zur Trocknifs ab. Während des Verdunstens fängt die Flüssigkeit an, bei einem gewissen Grade der Concentration, trübe zu werden, und nach völliger Eintrocknung des Salzes bleibt bei Auflösung in kaltem Wasser ein weifses Pulver zurück, welches in der an phosphorsaurem Natron reichen Mutterlauge unlöslich ist und langsam in der Flüssigkeit niedersinkt. Es wird darauf mit kaltem Wasser ausgesüfst, doch mufs das Aussüfsen nicht zu lange fortgesetzt werden, weil das Pulver in ganz geringem Grade dadurch aufgelöst wird. Heifses Wasser darf zum Aussüfsen nicht angewandt werden, weil es mehr davon als das kalte auflöst. Dieses Pulver ist das neutrale Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion. Nach dem Trocknen wird es geglüht und gewogen, und aus dem Gewichte die Menge des Lithions nach den Tabellen berechnet. — Es ist durchaus nothwendig, dafs in der Flüssigkeit, aus welcher das Lithion auf diese Weise gefällt werden soll, keine andere Basen als Alkalien enthalten sind. Uebrigens mufs man, der

Sicherheit wegen, das geglühte und gewogene Salz noch prüfen, ob es wirklich das erwähnte Doppelsalz sei, da es leicht mit den unauflöslichen Verbindungen der Phosphorsäure mit Kalkerde und Talkerde verwechselt werden kann. Dies geschieht auf die Weise, wie es im ersten Bande, S. 18., angegeben worden ist.

Trennung des Lithions vom Kali. — Die quantitative Trennung des Lithions vom Kali geschieht auf die Weise, dafs man letzteres gerade auf die Art fällt, wie es bei der Trennung des Kali's vom Natron, S. 7., beschrieben wurde. Zu der vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirten Flüssigkeit setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu und verdünnt sie mit Wasser; darauf wird der Spiritus durch gelindes Erwärmen gröfstentheils verjagt, und das aufgelöste Platin durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas gefällt. Das entstandene Schwefelplatin wird filtrirt und schnell mit kaltem Wasser ausgesüfst; die filtrirte Flüssigkeit erwärmt man nun so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und fällt dann aus ihr das Lithion als phosphorsaures Natron-Lithion auf die Weise, wie es so eben angeführt worden ist. — Man kann auch die vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abdampfen, und die trockne Masse hinlänglich glühen, wodurch das Platinchlorid reducirt wird. Dann wird die geglühte Masse mit Wasser behandelt, das reducirte Platin abfiltrirt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit das Lithion bestimmt.

Hat man zur Trennung das reine Platinchlorid und nicht Natriumplatinchlorid angewandt, so kann man, nach Abscheidung des Kaliumplatinchlorids und des überschüssigen Platins, das Chlorlithium durch blofses Abdampfen gewinnen und seiner Menge nach bestimmen, oder es in schwefelsaures Lithion verwandeln. Diese Methode ist der erwähnten vorzuziehen, da die Bestimmung des Lithions als phosphorsaures Natron-Lithion immer mit einiger Unsicherheit verknüpft ist.

Auf dieselbe Weise, wie man Natron vom Kali durch Ueberchlorsäure trennen kann (S. 9.), kann auch Lithion vom Kali geschieden werden, da das überchlorsaure Lithion, wie das überchlorsaure Natron, in Wasser und Alkohol auflöslich ist.

Trennung des Lithions vom Natron. — Sind Lithion und Natron von einander zu trennen, so wendet man folgende Methode an: Man bestimmt zuerst das Gewicht beider, entweder als schwefelsaure oder als kohlensaure Salze, oder als Chlormetalle; darauf löst man das Gemenge auf und fällt das Lithion als phosphorsaures Natron-Lithion. Aus der Menge des geglühten Doppelsalzes berechnet man die Menge des Lithionsalzes; was nun am ursprünglichen Gewichte fehlt, ist die Menge des Natronsalzes.

Trennung des Lithions vom Kali und Natron. — Sind in einer Auflösung alle drei Alkalien: Kali, Natron und Lithion, enthalten, und sollen sie von einander quantitativ getrennt werden, so bestimmt man zuerst das Gewicht der Salze derselben als Chlormetalle; dann wird das Kali durch Platinchloridauflösung als Kaliumplatinchlorid gefällt, und die Menge des Kali's aus demselben berechnet, worauf man leicht finden kann, wie viel das Gewicht des Kalisalzes beträgt, das im gewogenen Salzgemenge enthalten war. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man das aufgelöste Platin entweder durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Trocknifs, und durch Glühen der erhaltenen trocknen Masse. Darauf wird das Lithion als phosphorsaures Natron-Lithion gefällt, und die Menge des Lithions und des Lithionsalzes aus demselben berechnet. Die Menge des Natronsalzes findet man aus dem Verlust.

Bei der Trennung der drei Alkalien von einander, kann auch das Kali von den beiden andern Alkalien durch Ueberchlorsäure geschieden werden, worauf das

Lithion vom Natron auf die so eben angeführte Weise getrennt wird.

IV. Baryum.

Bestimmung des Baryums und der Baryterde. — Wenige Substanzen können mit so grofser Genauigkeit, wie die Baryterde, quantitativ bestimmt und von vielen andern getrennt werden. — Man bestimmt sie auf die Weise, dafs man zu der Auflösung, die Baryterde enthält, so lange verdünnte Schwefelsäure setzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag ist schwefelsaure Baryterde, die im Wasser und in allen verdünnten Säuren vollständig unauflöslich ist. Man süfst den Niederschlag aus, glüht ihn schwach, wägt ihn, und berechnet aus dem Gewichte desselben die Menge der Baryterde. Man kann dabei das Filtrum mit zu Asche verbrennen, ohne befürchten zu brauchen, dafs durch die Kohle etwas schwefelsaure Baryterde reducirt werde. Hierbei ist aber zu bemerken, dafs es nothwendig ist, die Flüssigkeit, aus welcher die Baryterde gefällt wird, entweder vor, oder auch nach dem Zusatz der Schwefelsäure zu erwärmen, und nicht eher zu filtriren, als bis der Niederschlag sich vollkommen gesenkt hat, und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Man giefst erst diese klare Flüssigkeit durch das Filtrum, und übergiefst, wenn die rückständige schwefelsaure Baryterde noch mit einer 2 bis 3 Linien hohen Schicht von der Flüssigkeit bedeckt ist, dieselbe mit mehreren Loth von heifsem Wasser, rührt das Ganze gut um, läfst die schwefelsaure Baryterde sich wieder absetzen, und wiederholt diese Behandlung noch zwei bis drei Mal. Wenn diese Sorgfalt nicht angewandt wird, so pflegt gewöhnlich die schwefelsaure Baryterde milchicht durch's Filtrum zu gehen.

Es läfst sich die Menge der Baryterde auch als koh-

lensaure Baryterde bestimmen, doch ist diese Methode nicht sehr genau, weil die kohlensaure Baryterde nicht ganz unauflöslich im Wasser ist; es steht daher diese Methode der kurz vorher angeführten sehr nach. Ist man indessen gezwungen, die Menge der Baryterde als kohlensaure Baryterde zu bestimmen, so fällt man sie aus der Flüssigkeit durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak. Da aber das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak häufig zweifach kohlensaures Ammoniak enthält, und letzteres eine im Wasser noch auflöslichere kohlensaure Baryterde erzeugen würde, so setzt man vorher zu der Auflösung des kohlensauren Ammoniaks ein wenig reines Ammoniak, und erwärmt das Ganze auf der Kapelle. Die erhaltene kohlensaure Baryterde wird mit nicht zu vielem Wasser ausgesüfst; denn in einem Wasser, welches Salze aufgelöst enthält, ist sie wohl unlöslich, aber etwas auflöslich im reinen Wasser. Sie wird darauf getrocknet, geglüht und gewogen. Durch's Glühen verliert sie keine Kohlensäure.

Trennung der Baryterde von den Alkalien. — Hat man in Verbindungen Baryterde von Alkalien zu trennen, so löst man das Ganze in Wasser, oder, sind die Verbindungen darin nicht auflöslich, in einer verdünnten Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, und fällt aus der Auflösung die Baryterde durch überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure; dann filtrirt man die Flüssigkeit, dampft sie bis zur Trocknifs ab, und bestimmt nun die schwefelsauren Alkalien auf die Weise, wie es oben angegeben ist (S. 2.). — Man mufs nach dem Abdampfen der von der schwefelsauren Baryterde getrennten Flüssigkeit vorsichtig sein, wenn zuletzt die freie Schwefelsäure vom schwefelsauren Alkali verjagt wird, um nichts vom letzteren zu verlieren. Es ist deshalb gut, nicht unnöthiger Weise zu viel Schwefelsäure zur Fällung der Baryterde anzuwenden. Hat man ferner die von der schwefelsauren Baryterde getrennte

Flüssigkeit so weit abgedampft, dafs die freie Schwefelsäure anfängt sich als weifse dicke Dämpfe zu verflüchtigen, so mufs, um Sprützen und daher einen Verlust zu vermeiden, das Erhitzen sehr vorsichtig geschehen. Nach Verjagung der freien Schwefelsäure wendet man etwas kohlensaures Ammoniak an (S. 3.).

V. Strontium.

Bestimmung des Strontiums und der Strontianerde. — Die Strontianerde läfst sich nicht so gut, wie die Baryterde, durch Schwefelsäure vollständig fällen, da die schwefelsaure Strontianerde nicht ganz unlöslich im Wasser ist. Indessen wenn man Schwefelsäure zu einer aufgelösten Verbindung der Strontianerde mit einer Säure, die im Spiritus auflöslich ist, setzt, darauf Alkohol hinzufügt, und die schwefelsaure Strontianerde mit schwachem Spiritus aussüfst, so kann auf diese Weise die schwefelsaure Strontianerde ebenfalls sehr genau bestimmt werden, da sie im Spiritus unauflöslich ist.

In sehr vielen Fällen ist man jedoch gezwungen, die Strontianerde durch Schwefelsäure aus einer wäfsrigen Auflösung zu fällen, wenn nämlich noch Salze darin vorhanden, die im Spiritus nicht löslich sind. Obgleich auf diese Weise die Menge der Strontianerde nicht mit einer solchen Genauigkeit bestimmt werden kann, wie die der Baryterde, so ist dieses Verfahren fast noch besser, als das, die Strontianerde durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak zu fällen, da auch die kohlensaure Strontianerde nicht unlöslich im Wasser ist. Will man sie jedoch auf diese Weise bestimmen, so setzt man zu der Flüssigkeit ein Uebermaafs von kohlensaurem Ammoniak, zu dem etwas freies Ammoniak gemischt ist, und erwärmt sie auf der Kapelle; darauf filtrirt man die erhaltene kohlensaure Strontianerde von der Flüssigkeit ab, süfst sie aus

und

und glüht sie. Durch's Glühen verliert sie ihre Kohlensäure nicht.

Ist die Strontianerde, deren Menge man bestimmen will, in einer Flüssigkeit aufgelöst, in welcher sich weiter keine andere Base befindet, so geschieht dies eigentlich am besten so, wie bei den Alkalien. Enthält die Flüssigkeit ammoniakalische Salze, so werden diese durch's Glühen vom Strontianerdesalze verjagt.

Trennung der Strontianerde von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man oft die Strontianerde auf die Weise, dafs man beide in Chlormetalle verwandelt, diese glüht, und darauf, wenn man ihr Gewicht bestimmt hat, mit wasserfreiem Alkohol behandelt, in welchem das Chlorstrontium auflöslich ist. Da es indessen darin nicht sehr leicht auflöslich, und da das wasserfreie Chlorbaryum ohnehin nicht ganz vollkommen im wasserfreien Alkohol unlöslich ist, so ist diese Methode nicht sehr zu empfehlen.

Berzelius hat dagegen folgendes Verfahren angerathen (Poggendorff's Annalen, Bd. I. S. 195.): Man löst beide Erden in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure auf, und setzt darauf Kieselfluorwasserstoffsäure hinzu, welche die Baryterde fällt; die Strontianerde bleibt als Kieselfluorstrontium durch die freie Säure aufgelöst. Der Niederschlag von Kieselfluorbaryum setzt sich nicht sogleich ab, sondern schlägt sich erst nach einer Weile als kleine microscopische Krystalle nieder; er wird ausgesüfst, auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und getrocknet. Aus dem Gewichte des Kieselfluorbaryums berechnet man den Gehalt an Baryterde. — Die vom Kieselfluorbaryum abfiltrirte Flüssigkeit wird nun mit Schwefelsäure versetzt und zur Trocknifs abgedampft; darauf wird die trockne Masse, die aus schwefelsaurer Strontianerde besteht, geglüht und gewogen. Aus dem Gewichte derselben berechnet man dann die Menge der Strontianerde.

Trennung der Strontianerde von den Alkalien. — Von den Alkalien kann man die Strontianerde auf die Weise trennen, dafs man sie entweder durch Schwefelsäure als schwefelsaure Strontianerde, oder durch kohlensaures Ammoniak als kohlensaure Strontianerde niederschlägt. In beiden Fällen wird der Niederschlag ausgesüfst, getrocknet, schwach geglüht und gewogen. In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ist nun die ganze Menge des Alkali's enthalten. Hat man die Strontianerde mit Schwefelsäure gefällt, so dampft man die Flüssigkeit mit der Vorsicht, welche S. 15. bei der Trennung der Baryterde von den Alkalien angegeben ist, bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse mit etwas kohlensaurem Ammoniak, wodurch man das Alkali als neutrales schwefelsaures Salz erhält (S. 2.). — Ist die Strontianerde durch kohlensaures Ammoniak gefällt worden, so wird die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft und die trockne Masse geglüht; hierdurch werden die ammoniakalischen Salze verflüchtigt, und das Alkali bleibt zurück, verbunden mit der Säure, mit welcher es in der Flüssigkeit vor der Trennung von der Strontianerde verbunden war, wenn dies eine Säure ist, die durch die Hitze in ihren Verbindungen mit Basen nicht zerstört wird. Geschieht dies nicht, so hat man nur nöthig, nach der Verjagung der ammoniakalischen Salze zum Rückstand etwas Schwefelsäure zu setzen, wodurch das Alkali in ein schwefelsaures Salz verwandelt wird, dessen Menge auf die Weise bestimmt wird, wie es bei den Alkalien angegeben ist (S. 2.).

VI. Calcium.

Bestimmung des Calciums und der Kalkerde. — Die Kalkerde kann, wie die Strontianerde, als schwefelsaures Salz bestimmt werden, wenn zu der Verbindung der Kalkerde mit einer Säure, die im Spiritus auflöslich ist, Schwefelsäure und dann Alkohol gesetzt

wird, und man darauf die erhaltene schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüfst, worin sie unauflöslich ist; sie wird dann geglüht. Aus dem Gewichte derselben berechnet man den Gehalt an Kalkerde.

Enthält indessen die Flüssigkeit, in welcher die Kalkerde bestimmt werden soll, noch andere Substanzen, zumal solche, die im Spiritus unlöslich oder schwerlöslich sind, so wird die Kalkerde, wenn sie nicht an eine Säure gebunden ist, mit der sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bildet, auf folgende Weise niedergeschlagen: Zuerst wird die Flüssigkeit, wenn sie nicht neutral, sondern sauer ist, mit Ammoniak etwas übersättigt, wobei aber kein Niederschlag entstehen darf; entsteht ein solcher, so ist die Kalkerde in der sauren Auflösung an eine Säure gebunden, mit welcher sie ein im Wasser unlösliches neutrales Salz bildet. Man setzt darauf oxalsaures Ammoniak oder eine Auflösung von freier Oxalsäure so lange zu der etwas ammoniakalischen klaren Flüssigkeit, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Bedient man sich der freien Oxalsäure als Fällungsmittel, so mufs man darauf sehen, dafs so viel Ammoniak zugegen ist, dafs die Flüssigkeit durch die hinzugesetzte Säure nicht sauer wird. Hat man eine neutrale Auflösung, so braucht man nur neutrales oxalsaures Ammoniak anzuwenden. Der Niederschlag, der aus oxalsaurer Kalkerde besteht, setzt sich nur langsam ab und läuft trübe durch das Filtrum, wenn man die Flüssigkeit nicht vor dem Filtriren erwärmt, den Niederschlag vollständig sich setzen läfst, und die Vorsichtsmaafsregeln anwendet, welche S. 14. beim Filtriren der schwefelsauren Baryterde erwähnt worden sind. Ueberhaupt darf mit dem Filtriren nicht sehr geeilt werden, da die Kalkerde erst nach längerer Zeit vollständig gefällt wird. Es ist gut, die Flüssigkeit ruhig zwölf Stunden oder noch längere Zeit vor dem Filtriren an einem warmen Orte stehen zu lassen. Die oxalsaure Kalkerde ist zwar im Wasser vollkommen unlöslich, aber auflöslich

in Säuren, und selbst auch nicht unauflöslich in freier Oxalsäure. Man mufs daher darauf sehen, dafs nach der Fällung der oxalsauren Kalkerde die Flüssigkeit etwas ammoniakalisch, oder doch neutral ist.

Nach dem Filtriren wird die oxalsaure Kalkerde gut ausgesüfst, darauf getrocknet und in einem Platintiegel geglüht. Es zeigt sich hierbei eine blaue Flamme, die vom erzeugten Kohlenoxydgas herrührt; die Masse nimmt eine gräuliche Farbe an, doch wird sie beim stärkeren Glühen beinahe wieder ganz weifs. Die oxalsaure Kalkerde, die als solche nicht mit Sicherheit gewogen werden kann, hat man nun in kohlensaure Kalkerde umgewandelt, die beim Glühen, wenn eine nicht zu starke Hitze angewandt worden ist, keine Kohlensäure verloren hat.

Da aber die Hitze leicht so grofs gewesen sein kann, dafs die Kalkerde eine kleine Menge von Kohlensäure verloren haben könnte, was in den meisten Fällen durch die Einwirkung der Kohle des Filtrums auf die kohlensaure Kalkerde bei der Glühhitze herrührt, so mufs man die kohlensaure Kalkerde nach dem Glühen wägen, darauf im Platintiegel mit einigen Tropfen einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gleichförmig anfeuchten, alsdann trocknen, und nach längerer gelinder Erhitzung wieder wägen. Stimmen beide Wägungen mit einander überein, so war beim ersten Glühen keine Kohlensäure entwichen; findet bei der zweiten Wägung eine Gewichtszunahme statt, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs diese von noch hinzugetretener Kohlensäure herrührt; es kann indessen die Gewichtszunahme bei der zweiten Wägung auch davon herrühren, dafs beim zweiten Erhitzen, wenn es zu schnell geschehen ist, noch nicht alles Wasser von der Auflösung des kohlensauren Ammoniaks entwichen ist. Es ist daher gut, nach der zweiten Wägung noch einmal die kohlensaure Kalkerde zu erhitzen und dann zu wägen. Stimmen die zweite und dritte Wägung überein, so kann man sicher sein, das richtige Gewicht

der kohlensauren Kalkerde erhalten zu haben. — Aus dem Gewichte der erhaltenen kohlensauren Kalkerde berechnet man die Menge der Kalkerde.

Eine andere Methode, die Kalkerde niederzuschlagen, ist diese: Man setzt zur verdünnten Auflösung der Kalkerde kohlensaures Ammoniak, wodurch kohlensaure Kalkerde gefällt wird. Die Auflösung des kohlensauren Ammoniaks mufs man, wenn sie hierzu soll angewandt werden, mit etwas reinem Ammoniak vermischen. Nach der Fällung läfst man das Ganze an einem warmen Orte ziemlich lange digeriren, und filtrirt erst, wenn der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat. Die erhaltene kohlensaure Kalkerde wird nach dem Trocknen sehr schwach geglüht, oder vielmehr nur stark erwärmt, um sie von aller Feuchtigkeit zu befreien, und dann gewogen. — Diese Methode ist aber nicht so gut, wie die, die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde zu fällen. Diese ist weit unlöslicher im Wasser als die kohlensaure Kalkerde, welche wohl in einem Wasser, welches Salze aufgelöst enthält, unlöslich, aber etwas auflöslich in reinem Wasser ist.

Beide zuletzt angeführte Methoden sind aber nicht anwendbar, wenn die Kalkerde an Phosphorsäure oder an eine andere Säure gebunden ist, mit der sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bildet, die in einer sauren Flüssigkeit aufgelöst enthalten ist. In diesem Falle mufs gewöhnlich die Kalkerde durch Schwefelsäure als schwefelsaure Kalkerde gefällt werden, nachdem zu der Flüssigkeit so viel Alkohol hinzugefügt worden, dafs der Niederschlag vollständig in derselben ungelöst bleibt.

Trennung der Kalkerde von der Strontianerde. — Um Kalkerde von Strontianerde zu trennen, wendet man, nach Stromeyer (dessen Untersuchungen über die Mischung der Mineralkörper, Bd. I. S. 75.), folgende Methode an: Man sucht beide Erden als kohlensaure Verbindungen niederzuschlagen, die dann ausgesüfst werden. Man übergiefst sie darauf mit etwas Wasser,

und setzt nach und nach so viel Salpetersäure hinzu, dafs sie aufgelöst werden. Damit man aber so viel wie möglich eine vollkommen neutrale Auflösung erhalte, was durchaus nothwendig ist, mufs man nicht nur die Salpetersäure gegen das Ende sehr vorsichtig zusetzen, sondern zuletzt noch vor jedem Hinzugiefsen neuer Säure die Flüssigkeit auch zuvor erwärmen, bis keine weitere Einwirkung der Säure statt findet; denn wenn die Auflösung anfängt sich der Neutralität zu nähern und nicht sehr verdünnt ist, lösen sich die Erden in der Kälte nicht mehr ganz vollständig zu einer neutralen Auflösung auf. Die Auflösung wird darauf in einer Flasche, die gut verschlossen werden kann, bis zur gänzlichen Trockenheit abgeraucht, worauf die Flasche sogleich verschlossen wird. Nachdem die Salzmasse erkaltet ist, wird sie mit ungefähr dem Doppelten ihres Volumens von absolutem Alkohol übergossen, und die Flasche sogleich wieder verschlossen und öfters umgeschüttelt, die Anwendung von Wärme aber sorgfältig vermieden. Die salpetersaure Kalkerde löst sich im Alkohol auf, während die salpetersaure Strontianerde ungelöst zurückbleibt. Wenn diese sich völlig abgesetzt hat, bringt man zuerst die Flüssigkeit auf ein gewogenes Filtrum, spült dann die salpetersaure Strontianerde mit absolutem Alkohol darauf, und süfst sie mit absolutem Alkohol aus; während des Durchfiltrirens wird aber der Trichter sorgfältig mit einer Glasscheibe bedeckt, um das Anziehen von Feuchtigkeit zu verhüten. Man trocknet darauf das Filtrum mit der salpetersauren Strontianerde, und berechnet aus dem Gewichte derselben den Gehalt an Strontianerde. Zur gröfseren Sicherheit kann man dieselbe in Wasser auflösen, die Auflösung mit etwas Schwefelsäure versetzen und wieder zur Trocknifs abdampfen, darauf die trockne Masse in einem gewogenen Platintiegel glühen und wägen, und aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Strontianerde den Gehalt an Strontianerde berechnen.

Die von der salpetersauren Strontianerde abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit, welche die salpetersaure Kalkerde enthält, wird, mit Wasser verdünnt, auf einer Kapelle so lange mäfsig erhitzt, bis der Alkohol verjagt worden ist; darauf fällt man durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Die erhaltene oxalsaure Kalkerde wird so behandelt, wie es oben angegeben worden ist. Kürzer und einfacher indessen bestimmt man die Kalkerde in diesem Falle, wenn man aus der, von der salpetersauren Strontianerde abfiltrirten, alkoholischen Flüssigkeit die Kalkerde durch Schwefelsäure fällt, und die schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüfst.

Trennung der Kalkerde von der Baryterde. — Um Kalkerde von Baryterde zu trennen, kann man sich zweier Methoden bedienen. Die eine Methode besteht darin, dafs man die beiden Erden in Chlormetalle umzuändern sucht. Hat man sie im kohlensauren Zustande, so übersättigt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab. Die trockne Masse glüht man in einem tarirten Platintiegel, doch nicht zu stark und möglichst gegen den Zutritt der Luft geschützt, und wägt sie. War in der Flüssigkeit, welche die Chlormetalle aufgelöst enthält, noch Chlorwasserstoff-Ammoniak, wie dies oft der Fall ist, so wird dies beim Glühen der trocknen Masse verjagt. Die gewogenen Chlormetalle werden in einer Flasche, die mit einem Stöpsel verschlossen werden kann, mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch blofs das Chlorcalcium aufgelöst wird, und das Chlorbaryum unaufgelöst zurückbleibt. Wenn die alkoholische Auflösung des Chlorcalciums vom Chlorbaryum abfiltrirt, und dieses mit absolutem Alkohol ausgewaschen worden ist, wird die abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und so lange gelinde erhitzt, bis der Alkohol sich verflüchtigt hat; darauf fällt man die Kalkerde mit oxalsaurem Ammoniak, und behandelt die gebildete oxalsaure Kalkerde auf die

Weise, wie es oben angegeben ist. Man kann auch, was einfacher ist, die Kalkerde aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Schwefelsäure fällen, und die schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüfsen. — Das im Alkohol unauflösliche Chlorbaryum löst man in Wasser auf, und fällt durch Schwefelsäure schwefelsaure Baryterde aus der Auflösung.

Beim Glühen des Chlorcalciums hat man darauf zu sehen, dafs dasselbe möglichst nicht beim Zutritt der Luft geschieht. Das beim Zutritt der Luft stark geglühte Chlorcalcium enthält immer etwas kohlensaure und reine Kalkerde. Es ist daher gut, die geglühten Chlormetalle vor der Behandlung mit Alkohol mit einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu betröpfeln.

Die angeführte Methode, Kalkerde von der Baryterde zu trennen, giebt, wenn sie auch mit grofser Sorgfalt ausgeführt wird, deshalb kein sehr genaues Resultat, weil das Chlorbaryum, selbst wenn es von seinem Krystallisationswasser befreit worden ist, nicht durchaus unauflöslich im absoluten Alkohol ist. Man hat indessen eine andere Methode, Kalkerde von Baryterde zu trennen, die ein genaueres Resultat giebt, und jener um so mehr vorzuziehen ist, da es dabei ganz gleichgültig ist, in welchen Säuren die beiden Erdarten aufgelöst sind, und ob neben diesen noch alkalische Salze zugegen sind oder nicht.

Sie besteht darin, dafs man die Flüssigkeit, in welcher die Erdarten aufgelöst sind, mit vielem Wasser verdünnt, und dann so lange mit Schwefelsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Es wird schwefelsaure Baryterde gefällt; die schwefelsaure Kalkerde hingegen, die im Wasser nicht unauflöslich, sondern nur schwerlöslich ist, bleibt aufgelöst, wenn die Auflösung hinreichend mit Wasser verdünnt worden ist. War dies nicht geschehen, so enthält die gefällte schwefelsaure Baryterde mehr oder weniger schwefelsaure Kalkerde. Nachdem die Flüssigkeit erwärmt worden ist, und der Niederschlag sich gut

abgesetzt hat, wird derselbe filtrirt und vollkommen mit Wasser ausgewaschen. Das Auswaschen dauert wegen der Schwerlöslichkeit der schwefelsauren Kalkerde sehr lange, wenn viel von derselben im Niederschlage enthalten war. Es ist kaum nöthig, warmes Wasser zum Aussüfsen anzuwenden, da die schwefelsaure Kalkerde im heifsen Wasser nicht leichter auflöslich ist, als im kalten. Nach dem vollständigen Aussüfsen wird das Gewicht der schwefelsauren Baryterde bestimmt; dann sättigt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und fällt durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Die oxalsaure Kalkerde wird hierauf so behandelt, wie es oben angegeben worden ist.

Wenn man auf diese Weise Baryterde von der Kalkerde trennt, so kann die Flüssigkeit, aus welcher man durch Schwefelsäure die Baryterde fällt, sauer sein, da die schwefelsaure Baryterde in allen verdünnten Säuren unauflöslich ist; sie darf hingegen nicht freies Ammoniak enthalten, weil sich sonst aus der Auflösung der schwefelsauren Kalkerde beim Zutritt der Luft nach und nach an die Wände des Gefäfses kohlensaure Kalkerde absetzen würde, wodurch das Gewicht der schwefelsauren Baryterde vermehrt werden könnte, wenn diese noch nicht von der schwefelsauren Kalkerdeauflösung abfiltrirt worden ist. Enthält daher eine solche Auflösung freies Ammoniak, so mufs dieses durch eine Säure übersättigt werden.

Trennung der Kalkerde von der Strontianerde und der Baryterde. — Hat man Kalkerde von Strontian- und Baryterde zu trennen, so verfährt man oft auf folgende Weise: Man fällt sie alle gemeinschaftlich durch kohlensaures Ammoniak, dem etwas reines Ammoniak beigemischt ist, unter Erwärmung, als kohlensaure Erden; diese löst man in Chlorwasserstoffsäure auf, dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse; hierauf behandelt man sie mit absolutem Alkohol,

der Chlorbaryum unaufgelöst zurückläfst, während Chlorstrontium und Chlorcalcium aufgelöst werden. Man vermischt nun die alkoholische Auflösung mit Wasser, und verdampft gelinde den Alkohol; darauf setzt man zu der Flüssigkeit Salpetersäure, dampft sie bis zur Trocknifs ab, und bemüht sich auf diese Weise, salpetersaure Salze zu erhalten, die man auf die Weise trennt, wie es oben angegeben ist. — Besser ist es indessen, aus der Flüssigkeit, welche die drei Erden aufgelöst enthält, zuerst die Baryterde durch Kieselfluorwasserstoffsäure zu fällen, und dann die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure zu versetzen, sie bis zur Trocknifs abzudampfen und die trockne Masse zu glühen, wodurch man schwefelsaure Strontianerde und schwefelsaure Kalkerde erhält. Diese werden in einem Platintiegel mit der dreifachen Menge ihres Gewichtes an kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali gemengt und damit geschmolzen. Die geschmolzene Masse übergiefst man nun mit Wasser; man erhält einen unlöslichen Rückstand, der aus kohlensaurer Strontianerde und kohlensaurer Kalkerde besteht. Um diese beiden von einander zu scheiden, verfährt man so, wie es S. 21. angeführt worden ist.

Trennung der Kalkerde von den Alkalien. — Die Trennung der Kalkerde von den drei feuerbeständigen Alkalien ist sehr leicht. Man fällt die Kalkerde aus der Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak, und dampft die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab; darauf wird die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel geglüht und gewogen. Man behält so das feuerbeständige Alkali mit der Säure verbunden zurück, mit welcher es in der Flüssigkeit verbunden gewesen ist, wenn nämlich beide eine Verbindung geben, die nicht durch die Hitze zersetzt wird. War z. B. Kalkerde und Alkali in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so erhält man Chlorkalium, Chlornatrium u. s. w. Die ammoniakalischen Salze, die in der Flüssigkeit gelöst waren, wie z. B.

das überschüssig hinzugesetzte oxalsaure Ammoniak oder Chlorwasserstoff-Ammoniak, werden durch's Glühen zerstört oder verflüchtigt.

Besondere Vorsicht hat man indessen anzuwenden, wenn die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak aus einer Flüssigkeit gefällt worden ist, die Schwefelsäure oder schwefelsaures Ammoniak enthält. Ist die Menge des schwefelsauren Ammoniaks bedeutend, so ist es schwer, einen Verlust zu vermeiden. Das schwefelsaure Ammoniak schmilzt, zersetzt sich und sprützt dabei, ehe es sich verflüchtigt. Es ist anzurathen, die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit in einer etwas grofsen Platinschale abzudampfen, und die trockne Masse darin so lange zu glühen, bis fast alle ammoniakalische Salze verjagt worden sind; darauf mufs man das erhaltene schwefelsaure Alkali mit Vorsicht in eine kleine, tarirte Platinschale oder in einen Platintiegel bringen, das Letzte aus der gröfseren Schale mit Wasser abspülen und in die kleine Schale giefsen, dann das Ganze bis zur Trocknifs abdampfen und nach dem Glühen wägen. Beim Glühen mufs, um einen Ueberschufs von Schwefelsäure vollständig zu verjagen, etwas kohlensaures Ammoniak auf die Weise angewandt werden, wie es oben, S. 3., gezeigt worden ist.

VII. Magnesium.

Bestimmung des Magnesiums und der Talkerde. — Die quantitative Ausscheidung der Talkerde ist oft mit vielen Schwierigkeiten verknüpft; sie kann häufig nicht so genau bestimmt werden, wie die anderen bis jetzt abgehandelten Substanzen.

Ist Talkerde in einer Flüssigkeit enthalten, aus welcher keine andere Substanz quantitativ geschieden werden soll, und enthält dieselbe, aufser Talkerde, keine andere feuerbeständige Bestandtheile, so dampft man sie bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse in einem ta-

rirten Platintiegel, wodurch alle ammoniakalische Salze verjagt werden, wenn dieselben in der Flüssigkeit enthalten sind. Darauf übergiefst man die geglühte Masse sehr vorsichtig mit Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt worden ist, dampft das Ganze bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse ein wenig, um die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure zu verjagen. Der Rückstand wird gewogen; er besteht jetzt aus neutraler schwefelsaurer Talkerde, aus deren Gewicht man den Talkerdegehalt berechnen kann. War schon vorher Schwefelsäure in der Flüssigkeit, so ist es natürlich nicht nöthig, die trockne Masse nach dem ersten Glühen mit Schwefelsäure zu übersättigen. Nie mufs man jedoch, wenn ammoniakalische Salze in der Flüssigkeit enthalten sind, die Schwefelsäure eher hinzusetzen, als bis jene verjagt worden sind, weil sonst viel schwefelsaures Ammoniak würde erzeugt werden, das, ohne einen Verlust des Rückstandes zu veranlassen, schwer zu verjagen ist, da es vor der Verflüchtigung schmilzt und dabei sehr sprützt.

Sind neben der Talkerde noch andere feuerbeständige Bestandtheile, wie z. B. Kalisalze, in der Flüssigkeit, und soll darin allein die Talkerde quantitativ bestimmt werden, so fällt man sie durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali als kohlensaure Talkerde. Da aber die neutrale kohlensaure Talkerde, die durch neutrales kohlensaures Kali gefällt werden müfste, durch's Wasser so zersetzt wird, dafs dabei zweifach kohlensaure Talkerde, welche im Wasser auflöslich ist, gebildet wird, so mufs man, um dies zu vermeiden, die talkerdehaltige Auflösung mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali längere Zeit hindurch, am besten in einer möglichst geräumigen Platinschale, kochen, die gefällte kohlensaure Talkerde filtriren und mit heifsem Wasser aussüfsen. Das Aussüfsen mufs wo möglich nicht unterbrochen werden, auch darf man es nicht zu lange fortsetzen, weil die kohlensaure Talkerde im Wasser durchaus nicht unauflöslich

ist; doch löst sie sich in heifsem Wasser schwerer als in kaltem auf, weshalb man das Wasser zum Aussüfsen so heifs wie nur immer möglich anwenden mufs. Nachdem man nun so lange ausgesüfst hat, dafs einige Tropfen des Aussüfsungswassers, auf Platinblech abgedunstet, nur eine geringe Haut zurücklassen, wird die kohlensaure Talkerde getrocknet, geglüht und gewogen. Durch das Glühen verliert sie ihre Kohlensäure; man darf es daher nicht zu früh unterbrechen.

Da aber etwas Talkerde aufgelöst bleiben könnte, wenn das Kochen nicht lange genug fortgesetzt worden ist, so ist es gut, nach dem Kochen die von der kohlensauren Talkerde abfiltrirte Flüssigkeit in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale, bei starker Hitze bis zur Trocknifs abzudampfen. Hierbei mufs, um einen Verlust durch Sprützen zu vermeiden, vorzüglich zuletzt die Masse umgerührt werden. Die trockne Masse wird mit kochendem Wasser übergossen, wobei oft noch eine kleine Menge kohlensaurer Talkerde ungelöst zurückbleibt, welche auf einem kleinen Filtrum filtrirt und mit heifsem Wasser ausgesüfst werden mufs.

Da, nachdem die kohlensaure Talkerde durch's Kochen gefällt worden ist, die davon getrennte Flüssigkeit mit dem Ueberschusse des darin enthaltenen kohlensauren Kali's noch gewöhnlich kleine Antheile von kohlensaurer Talkerde enthält, und deshalb zur Trocknifs abgedampft werden mufs, so ist es nicht nöthig, die ganze Flüssigkeit nach dem Kochen zu filtriren, sondern man braucht blofs die kohlensaure Talkerde sich absetzen zu lassen, und die noch heifse Flüssigkeit davon abzugiefsen. Die kohlensaure Talkerde wird dann mit heifsem Wasser übergossen, filtrirt und ausgesüfst. Die abgegossene Flüssigkeit und das Aussüfsungswasser werden dann rasch zur Trocknifs abgedampft.

Bei dem Fällen der Talkerde durch kohlensaures Kali müssen mehrere Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden,

durch deren Unterlassung gewöhnlich sehr grofse Fehler entstehen und höchst unrichtige Resultate erhalten werden können. Es ist besonders zu bemerken, dafs zum Fällen der Talkerde vermittelst einer Auflösung von kohlensaurem Kali, und vorzüglich beim Eindampfen der Flüssigkeit bis zur Trocknifs, nicht eine gelinde Hitze angewandt werden darf, sondern möglichst Kochhitze, wobei zwar ein geringes Sprützen schwer vermieden werden kann, indessen doch auch ein Verlust durch Efflorescenz der Salze nicht leicht zu besorgen ist, welcher vorzüglich nur statt findet, wenn man eine salzhaltige Flüssigkeit bei gelinder Hitze eindampft. Bei gelinder Hitze bildet sich ferner eine sehr schwerlösliche Verbindung von kohlensaurer Talkerde mit kohlensaurem Kali, wodurch das Gewicht ersterer äufserst bedeutend vermehrt wird, obgleich die Verbindung in bedeutender Menge vom Waschwasser aufgelöst wird. Durch's Glühen wird diese Verbindung zersetzt, indem die Talkerde dadurch ihre Kohlensäure verliert, und Wasser löst aus der geglühten Masse kohlensaures Kali, mit Hinterlassung von Talkerde, auf. Es ist daher immer nothwendig, die geglühte Talkerde nach dem Wägen, um sie auf Reinheit zu prüfen, mit Wasser zu behandeln, um zu sehen, ob dieses viel kohlensaures Kali aufnimmt. Ist dies der Fall, so mufs die Talkerde, nach Aussüfsung mit heifsem Wasser, noch einmal geglüht und gewogen werden.

Hat man sich von der Abwesenheit des Kali's in der Talkerde überzeugt, so mufs man sie nach dem Wägen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflösen. Ist die Talkerde durch kohlensaures Kali gefällt worden, so bleibt nach der Auflösung in der Säure gewöhnlich eine geringe Menge von Kieselsäure ungelöst, welche man filtriren, aussüfsen, glühen, ihrem Gewicht nach bestimmen, und dasselbe von dem der Talkerde abziehen mufs, um die richtige Menge von letzterer zu erhalten. Dieser Gehalt an Kieselsäure in der Talkerde rührt in fast allen Fällen vom kohlen-

sauren Kali her, welches sehr schwer vollkommen rein von Kieselsäure zu erhalten ist.

Sind in der talkerdehaltigen Flüssigkeit bedeutende Mengen von Chlorwasserstoff-Ammoniak oder von anderen ammoniakalischen Salzen, so wird durch kohlensaures Kali die ganze Menge der Talkerde erst dann gefällt, wenn durch das kohlensaure Kali die ammoniakalischen Salze zersetzt worden sind. Dies geschieht aber erst vollständig, wenn ein Uebermaafs von kohlensaurem Kali hinzugesetzt worden ist, das Ganze bis zur Zersetzung der ammoniakalischen Salze anhaltend erwärmt und dann gekocht wird. Oft aber täuschen sich Ungeübte in der Menge des hinzuzusetzenden kohlensauren Kali's. Um zu sehen, ob man die hinreichende Menge desselben zu der talkerdehaltigen Flüssigkeit hinzugethan hat, erhitzt man die Flüssigkeit so lange, bis sie während des Erwärmens keinen Ammoniakgeruch mehr entwickelt, darauf fügt man wiederum etwas kohlensaures Kali hinzu. Entsteht dadurch in der Wärme ein neuer Ammoniakgeruch, so war noch nicht die hinreichende Menge von kohlensaurem Kali vorhanden; man mufs darauf wiederum so lange erwärmen, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken ist, und dann wiederum kohlensaures Kali hinzufügen, um zu sehen, ob eine neue Entwickelung von Ammoniak dadurch statt findet. Wird die von der kohlensauren Talkerde abgegossene Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft, und die abgedampfte Masse mit Wasser übergossen, so mufs dieses das geröthete Lackmuspapier sehr stark bläuen. Bleibt die Farbe desselben unverändert, so ist dies ein Beweis, dafs man zur Zersetzung der ammoniakalischen Salze nicht die gehörige Menge des kohlensauren Kali's hinzugefügt habe, und dafs ein neuer Zusatz desselben nothwendig ist, um alle Talkerde aus der Flüssigkeit zu scheiden.

Man hat früher bei diesen Untersuchungen, nachdem man nach einem Zusatze von kohlensaurem Kali durch's

Kochen die Talkerde gefällt hatte, das Ganze, ohne erst die Talkerde zu trennen, bis zur Trocknifs abgedampft, dann die trockne Masse mit heifsem Wasser übergossen, und nun die ungelöste kohlensaure Talkerde filtrirt. Diese Methode ist indessen, nach v. Bonsdorf, nicht so gut, wie die so eben angeführte. Es scheint sich nämlich das oben erwähnte Doppelsalz von kohlensaurer Kali-Talkerde auch bei einer gewissen Temperatur in der eintrocknenden Masse durch Einwirkung des überschüssigen kohlensauren Kali's auf die gefällte kohlensaure Talkerde zu bilden.

Statt des kohlensauren Kali's kann man sich in allen Fällen des reinen Kali's bedienen, welches sogar die Talkerde besser niederschlägt als das kohlensaure. Man erhält aber dann reine Talkerde, die im Wasser leichter löslich ist, als die kohlensaure, obgleich sie auch, wie diese, vom kochenden Wasser schwerer gelöst wird, als vom kalten.

Das kohlensaure Natron kann man mit gleichem Erfolge statt des kohlensauren Kali's anwenden. Mosander hat zwar angegeben, dafs das kohlensaure Natron sich nicht zur quantitativen Ausscheidung der Talkerde eigne, weil es mit der kohlensauren Talkerde ein Doppelsalz bildet, welches durch's Kochen nicht zersetzt wird, und welches im Wasser noch leichtlöslicher, als das entsprechende Kalisalz sei; v. Bonsdorf (Poggendorff's Annal., Bd. XVIII. S. 128.) hat indessen später gezeigt, dafs das kohlensaure Natron, unter den oben beschriebenen Vorsichtsmaafsregeln, die Talkerde eben so vollständig fällt, wie das kohlensaure Kali. Es ist indessen nicht zu läugnen, dafs die erwähnten Vorsichtsmaafsregeln bei Anwendung von kohlensaurem Natron noch sorgfältiger angewandt werden müssen, als bei Anwendung von kohlensaurem Kali, da ersteres noch eine gröfsere Neigung als letzteres hat, mit der kohlensauren Talkerde eine schwerlösliche Doppelverbindung zu bilden. Indessen hat die Anwen-

wendung des kohlensauren Natrons den grofsen Vortheil, dafs, da dasselbe immer frei von Kieselsäure ist, letztere nicht die gefällte Talkerde verunreinigt. Dieselbe löst sich daher, wenn man sie durch kohlensaures Natron gefällt hat, nach dem Glühen ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auf, selbst wenn man sie aus kieselsäurehaltigen Substanzen geschieden hat.

Eine zweite Methode, die Talkerde aus ihren Auflösungen zu fällen, ist die durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einem Zusatze von Ammoniak. Es ist gleichgültig, ob man dazu reines oder kohlensaures Ammoniak anwendet. Nach der Fällung läfst man das Ganze an einem erwärmten Orte längere Zeit, wenigstens zwölf Stunden hindurch, stehen. Es bildet sich dann ein Niederschlag von halb phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, die sich erst nach längerer Zeit, als ein etwas krystallinischer Niederschlag, absetzt. Dieser Niederschlag ist, obgleich er sich spät bildet, vollständig unauflöslich in einer Flüssigkeit, welche phosphorsaure Salze aufgelöst enthält; aber im blofsen Wasser ist er nicht unauflöslich. Man mufs daher das Auswaschen des Niederschlages nicht zu lange fortsetzen. Geschieht dies, so trübt sich das Auswaschungswasser, wenn es sich mit der früher filtrirten Flüssigkeit mengt, welche phosphorsaures Natron enthält. Erst durch Uebung kann man wissen, wann man mit dem Aussüfsen des Niederschlages aufhören mufs. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht, wodurch er seinen Wasser- und Ammoniakgehalt verliert, und sich in neutrale phosphorsaure Talkerde verwandelt. Beim Glühen des Niederschlages zeigt sich eine Feuererscheinung. Nach den Tabellen berechnet man den Gehalt der Talkerde in der phosphorsauren Talkerde.

Wegen der geringen Auflöslichkeit der halb phosphorsauren Ammoniak-Talkerde wendet man bei sehr genauen Untersuchungen besser das kohlensaure Alkali zur Fällung der Talkerde an, als die Auflösung des phos-

phorsauren Natrons mit einem Zusatze von Ammoniak. Bei Untersuchungen aber, bei welchen man das Resultat schnell haben will, ist die letztere Methode der Fällung mit kohlensaurem Alkali vorzuziehen. Auch ist sie dann anzurathen, wenn in der talkerdehaltigen Flüssigkeit eine sehr grofse Menge von ammoniakalischen Salzen, und nur wenig Talkerde enthalten ist.

Wenn man aus einer Flüssigkeit, unter den oben beschriebenen Vorsichtsmaafsregeln, durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron die Talkerde gefällt und ausgesüfst hat, so kann man, statt die davon getrennte Flüssigkeit mit dem Ueberschusse des kohlensauren Alkali's bis zur Trocknifs abzudampfen, die darin enthaltenen kleinen Mengen durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einem Zusatze von Ammoniak niederschlagen. Diese Methode hätte den Vortheil, dafs man durch sie das Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Trocknifs ganz umgehen könnte; doch mufs man sie aus dem Grunde nicht immer anwenden, weil oft in dieser Flüssigkeit bei Unterlassung einiger Sorgfalt, aus oben angeführten Gründen, eine bedeutende Menge von Talkerde enthalten sein könnte, die mit minderer Genauigkeit als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde denn als kohlensaure Talkerde bestimmt werden kann. Uebrigens müssen Ungeübte immer eine Flüssigkeit, aus welcher sie die Talkerde durch kohlensaures Alkali vollständig gefällt zu haben glauben, durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einem Zusatze von Ammoniak prüfen, ehe sie dieselbe fortwerfen.

Da es schon sehr schwierig ist, den Gehalt der Talkerde genau zu bestimmen, wenn sie allein in einer Flüssigkeit enthalten ist, so vermehren sich die Schwierigkeiten noch bedeutend, wenn sie von anderen Substanzen quantitativ getrennt werden soll.

T r e n n u n g d e r T a l k e r d e v o n d e r K a l k e r d e. — Sind in einer Flüssigkeit Kalkerde und Talkerde ent-

halten, so geschieht die Trennung nach mehreren Methoden, unter denen die folgende am häufigsten angewandt wird. Sind in der Flüssigkeit, die Kalkerde und Talkerde enthält, aufserdem noch Chlorwasserstoff-Ammoniak oder andere ammoniakalische Salze enthalten, was sehr häufig der Fall ist, so verdünnt man dieselbe gehörig mit Wasser, und setzt dann reines Ammoniak, jedoch im möglichst kleinsten Ueberschusse, hinzu. Wenn keine ammoniakalische Salze vorhanden sind, so setzt man zu der Flüssigkeit eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak; jedoch wenn die Flüssigkeit sauer ist, so hat man auch dies nicht nöthig, da durch die Sättigung mit Ammoniak genug des ammoniakalischen Salzes entsteht. Es entsteht dann durch Ammoniak kein Niederschlag, wenn ammoniakalische Salze in gehöriger Menge vorhanden waren; entsteht indessen doch ein geringer Niederschlag, aus Mangel einer hinreichenden Menge eines ammoniakalischen Salzes, so löst man ihn durch eine Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, auf, und übersättigt die Flüssigkeit von Neuem mit Ammoniak, wodurch nun kein Niederschlag mehr entstehen wird. Die Kalkerde wird nun durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak aus der Flüssigkeit auf die Weise gefällt, wie es S. 19. angeführt worden ist. Die Talkerde wird dadurch nicht gefällt, weil die Gegenwart von ammoniakalischen Salzen es verhindert, obgleich die oxalsaure Talkerde für sich im Wasser so gut wie unauflöslich ist. Aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wird die Talkerde durch kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron nach den vorher beschriebenen Methoden geschieden.

Eine andere Methode, von R. Phillips und Cooper angegeben (*The quarterly Journal etc. Vol. VII. pag.* 392.), ist diese: Man fällt, wenn in der zu untersuchenden Flüssigkeit, aufser Kalkerde und Talkerde, noch andere feuerbeständige Bestandtheile, wie z. B. Alkalien, enthalten sind, beide Erden durch kohlensaures Kali oder

Natron; darauf übergiefst man die trockne Masse mit warmem Wasser und süfst die kohlensauren Erden mit kochendem Wasser aus. Man übersättigt sie dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, dampft Alles bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel schwach, um die überschüssige Schwefelsäure vollständig zu verjagen. Sind in der Auflösung hingegen, aufser der Kalkerde und Talkerde, keine feuerbeständige Bestandtheile, und sind diese Erden an Säuren gebunden, die durch Schwefelsäure verjagt werden können, so dampft man sie bis zur Trocknifs ab, glüht, wenn ammoniakalische Salze vorhanden sind, die trockne Masse, um diese zu verflüchtigen, behandelt sie dann mit Schwefelsäure und glüht sie wieder, um den Ueberschufs der Schwefelsäure zu verjagen. Die geglühte Masse wird gewogen und mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde digerirt. Diese löst nur die schwefelsaure Talkerde auf, und läfst die schwefelsaure Kalkerde ungelöst zurück, die mit der gesättigten Auflösung der schwefelsauren Kalkerde so lange ausgesüfst wird, bis man glaubt, dafs sie keine schwefelsaure Talkerde mehr enthalten könne. Hierauf glüht man die rückständige schwefelsaure Kalkerde und wägt sie; durch den Gewichtsunterschied findet man dann die Menge der schwefelsauren Talkerde, und berechnet aus den schwefelsauren Salzen die Menge der in ihnen enthaltenen Erden. Diese Methode, die in manchen Fällen sehr vortheilhaft angewandt werden kann, ist etwas unsicherer, als die zuerst angegebene. Man kann nicht wissen, wann alle schwefelsaure Talkerde ausgewaschen ist, und dann bleibt das Filtrum der schwefelsauren Kalkerde, getränkt mit einer Auflösung derselben, zurück, wodurch das Gewicht derselben nothwendig um etwas vermehrt werden mufs. Sie wird deshalb nur selten angewandt.

Eine dritte Methode, die Talkerde von der Kalkerde zu trennen, besteht darin, dafs man beide in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auflöst, zu der

sauren Auflösung Schwefelsäure, und darauf so viel Alkohol hinzusetzt, dafs dieselbe dadurch bis zur Stärke eines sehr schwachen Spiritus verdünnt wird. Die gebildete schwefelsaure Kalkerde, welche in demselben ganz unauflöslich ist, wird mit Spiritus, der so schwach wie Branntwein ist und schwefelsaure Talkerde nicht fällen, aber auch schwefelsaure Kalkerde nicht auflösen kann, ausgesüfst. Die von der schwefelsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit wird längere Zeit erwärmt, um den Alkohol durch schwache Erhitzung zu verjagen, und darauf aus derselben die Talkerde gefällt. Waren beide Erden in einer sehr verdünnten Flüssigkeit enthalten, so mufs dieselbe durch Abdampfen so weit concentrirt werden, dafs hinzugesetzter Alkohol damit schwachen Spiritus bildet. Die Flüssigkeit darf indessen, nach dem Zusatze von Schwefelsäure, aufser der schwefelsauren Kalkerde, nicht andere Substanzen enthalten, die in Spiritus unauflöslich sind. — Diese Methode ist vorzüglich anzuwenden, wenn die beiden zu trennenden Erden an Phosphorsäure gebunden sind, oder Phosphorsäure in der Flüssigkeit enthalten ist, in welcher sie aufgelöst sind. In diesem Falle mufs aber, nach der Trennung der schwefelsauren Kalkerde und Entfernung des Alkohols, die Talkerde als basisch phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt werden.

Andere Methoden, Kalkerde von Talkerde zu scheiden, können hier füglich übergangen werden, da sie nicht ein so zuverlässiges Resultat geben, wie die beschriebenen.

Trennung der Talkerde von der Strontianerde und der Baryterde. — Die Trennung der Strontianerde und der Baryterde von der Talkerde ist mit keiner Schwierigkeit verbunden. Sind sie in einer Flüssigkeit enthalten, so schlägt man die Strontianerde und die Baryterde als schwefelsaure Strontianerde und Baryterde nieder, worauf man aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Talkerde entweder als schwefelsaure bestimmt, oder sie

durch kohlensaures Kali auf die Weise niederschlägt, wie es oben angegeben worden ist. — Da die schwefelsaure Strontianerde nicht so vollkommen unlöslich im Wasser, wie die schwefelsaure Baryterde ist, so wird auf diese Weise die Baryterde weit besser von der Talkerde getrennt, als die Strontianerde.

Trennung der Talkerde von den Alkalien. — Die Trennung der Talkerde von den feuerbeständigen Alkalien ist sehr schwierig. Man verwandelt die Talkerde und das feuerbeständige Alkali in schwefelsaure Salze, was sehr leicht geschehen kann. Sind das Alkali und die Talkerde in einer Flüssigkeit aufgelöst, die keine Schwefelsäure, aber ammoniakalische Salze enthält, so wird die Auflösung bis zur Trocknifs abgedampft, bis zur Verjagung der ammoniakalischen Salze geglüht, und dann die geglühte Masse mit Schwefelsäure behandelt. Setzt man vor der Entfernung der ammoniakalischen Salze Schwefelsäure zur Flüssigkeit, so entsteht zu viel schwefelsaures Ammoniak, dessen Verjagung durch's Glühen fast immer mit Verlust der rückständigen Masse verknüpft ist. Das schwefelsaure Alkali und die schwefelsaure Talkerde werden zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure schwach geglüht. Um das zweifach schwefelsaure Alkali vollständig in neutrales schwefelsaures Alkali zu verwandeln, wird darauf die Masse mit etwas kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt, wie es S. 3. gezeigt worden ist.

Die neutralen schwefelsauren Salze des Alkali's und der Talkerde werden gewogen und in Wasser aufgelöst; zu der Auflösung setzt man so lange eine Auflösung von essigsaurer Baryterde, die vollkommen frei von Chlorbaryum sein mufs, hinzu, bis alle Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt worden ist. Man erwärmt das Ganze, filtrirt die schwefelsaure Baryterde ab, dampft die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse in einer Platinschale. Hierdurch verwan-

deln sich die essigsauren Salze in kohlensaure Salze, und die kohlensaure Talkerde verliert ihre Kohlensäure ganz oder zum Theil, je nachdem das Glühen stärker oder schwächer gewesen ist. Die geglühte Masse wird mit heifsem Wasser übergossen; es wird dadurch nur das kohlensaure Alkali aufgelöst, und kohlensaure Baryterde und Talkerde bleiben ungelöst zurück. Man filtrirt die Auflösung des kohlensauren Alkali's von dem Rückstande ab, und süfst diesen aus. Das Aussüfsen mit heifsem Wasser darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sowohl kohlensaure Baryterde, als auch Talkerde nicht durchaus unauflöslich im Wasser sind. Die alkalische Auflösung wird bis zur Trocknifs abgedampft, die trockne Masse geglüht, gewogen und in Chlormetall oder in schwefelsaures Alkali verwandelt, weil es dann besser gewogen werden kann.

Die vom Wasser ungelöst zurückgebliebene kohlensaure Baryterde und Talkerde löst man in Salzsäure auf, und fällt die Baryterde durch Schwefelsäure aus der Auflösung; darauf filtrirt man die schwefelsaure Baryterde ab und verdampft die Flüssigkeit bis zur Trocknifs. Die erhaltene trockne Masse wird geglüht und gewogen; sie besteht nun blofs aus schwefelsaurer Talkerde. Rechnet man nun das Gewicht des schwefelsauren Alkali's zu dem der schwefelsauren Talkerde, so mufs dieses mit dem übereinstimmen, das man vor der Trennung beider erhalten hat.

Man sieht, dafs diese Methode sehr umständlich ist, und kein durchaus genaues Resultat wegen der nicht gänzlichen Unauflöslichkeit der kohlensauren Baryterde und Talkerde geben kann.

Uebrigens lassen sich auf diese Weise nur Kali und Natron, und nicht Lithion von der Talkerde trennen, weil das kohlensaure Lithion sehr schwer auflöslich im Wasser ist. Wenn daher Lithion allein von Talkerde getrennt werden soll, so mufs man letztere erst durch eine Auf-

lösung von kohlensaurem Natron auf die Art fällen, wie es oben beschrieben ist, und aus der von der Talkerde abfiltrirten Flüssigkeit das Lithion als phosphorsaures Natron-Lithion auf die Weise niederschlagen, wie es oben, S. 11., angegeben worden ist.

Liebig (Annalen der Pharmacie, Bd. XI. S. 255.) hat zur Trennung der Talkerde vom Kali und Natron eine andere Methode vorgeschlagen. Man verbindet die Basen mit Schwefelsäure, macht die Lösung neutral und fällt sie mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, wodurch alles Kali oder Natron von der Talkerde abgeschieden wird. Erstere bleiben als Schwefelkalium oder Schwefelnatrium gemengt mit dem überschüssig zugesetzten Schwefelbaryum in der Auflösung. Diese wird durch Schwefelsäure zersetzt, die schwefelsaure Baryterde abfiltrirt, und aus der davon getrennten Flüssigkeit das schwefelsaure Alkali durch Abdampfen erhalten. — Aus der durch Schwefelbaryum erzeugten Fällung wird die Talkerde durch eine Säure, am besten durch Schwefelsäure, ausgezogen, und durch Filtriren von der schwefelsauren Baryterde getrennt. Die Talkerde kann sodann als schwefelsaure Talkerde bestimmt werden.

Zum Fällen nimmt man krystallisirtes und mit kaltem Wasser abgewaschenes Schwefelbaryum, so wie es sich aus einer gewöhnlichen heifsen Auflösung eines stark geglühten Gemenges von schwefelsaurer Baryterde mit Kohle absetzt.

Die Anwendung des Baryterdehydrats statt des Schwefelbaryums giebt dasselbe Resultat.

Die Trennung der feuerbeständigen Alkalien von der Talkerde hat weniger Schwierigkeiten, wenn diese Basen an Salpetersäure gebunden sind. Man glüht die salpetersauren Salze, was in einem Platintiegel geschehen kann, wenn nach der ersten Einwirkung der Hitze zu der geglühten Masse etwas trocknes kohlensaures Ammoniak gesetzt und das Ganze vorsichtig stark geglüht wird. Nach

vollendeter Einwirkung der Hitze behandelt man den Rückstand mit Wasser, das die Alkalien als kohlensaure Salze auflöst und die Talkerde ungelöst zurückläfst.

Auch wenn die Alkalien und die Talkerde an Oxalsäure oder an eine organische Säure gebunden sind, ist die Trennung mit weniger Schwierigkeiten verbunden, da durch das Glühen die Alkalien in kohlensaure Salze verwandelt werden, und sich dann durch Wasser von der Talkerde trennen lassen.

Sind die Alkalien und die Talkerde als Chlormetalle in einer Flüssigkeit enthalten, so hatte man sonst, um beide von einander zu trennen, Alles zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse geglüht, wodurch der gröfste Theil des Chlormagnesiums, durch das Krystallisationswasser desselben, in Talkerde, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, verwandelt wird. Durch Wasser schied man dann das alkalische Chlormetall von der Talkerde.

Diese Methode kann zwar oft bei qualitativen Untersuchungen mit Vortheil angewandt werden, sie giebt indessen bei quantitativen Analysen ganz unrichtige Resultate, indem selbst nach lange anhaltendem Glühen ein nicht unbeträchtlicher Theil des Chlormagnesiums unzersetzt bleibt, und sich mit dem alkalischen Chlormetall in Wasser auflöst. Dies ist auch der Fall, wenn man das stark geglühte Salz mit starkem Weingeist behandelt, der das unzersetzte Chlormagnesium eben so wie das Wasser auflöst, während er die gebildete Talkerde ungelöst zurückläfst.

Wenn man indessen die Mengung von Chlormagnesium mit dem alkalischen Chlormetall anhaltend in einem kleinen Platintiegel über der Lampe mit doppeltem Luftzuge geglüht hat, dann ein Stückchen von kohlensaurem Ammoniak auf das geglühte Salz legt, und dasselbe wiederum stark glüht, so kann man auf diese Weise, wenn man das Glühen mit dem Ammoniaksalze mehrere

Male wiederholt hat, und vor dem Glühen jedesmal das Salz mit einem oder einigen Tropfen Wasser befeuchtet, das Chlormagnesium fast ganz vollständig in Talkerde verwandeln. Behandelt man den geglühten Rückstand, nachdem derselbe durch erneute Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und Wasser nicht mehr von seinem Gewichte verloren hat, mit Wasser, so löst dieses das alkalische Chlormetall, und nur eine unwägbare Spur von Talkerde auf. Die Talkerde, welche ungelöst zurückbleibt und nach Auflösung in Salpetersäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung nur unwägbare Spuren von Chlor zeigt, wird dem Gewichte nach bestimmt. — Es ist gut beim Glühen den Deckel auf den Platintiegel zu legen, um so lange als möglich das Gas des kohlensauren Ammoniaks zurückzuhalten, und um den Zutritt der Luft so viel wie möglich zu vermeiden.

Bei Behandlung von einigen Grammen einer Mengung von Chlormagnesium und einem alkalischen Chlormetall mufs die Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und Wasser ungefähr 8 Mal wiederholt werden. Der unvermeidliche Verlust des alkalischen Chlormetalls beträgt nach dieser Methode noch nicht 1 Procent. — Es versteht sich von selbst, dafs in den zu trennenden Chlorverbindungen keine Spur von Schwefelsäure enthalten sei.

Obgleich Chlorkalium und Chlornatrium beim Zutritt der Luft beim Glühen etwas flüchtig sind, so sind sie es nicht, wenn man sie in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak und Wasser so viel wie möglich beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft glüht. In dieser Hinsicht hat man daher hierbei keinen Verlust von alkalischem Chlormetall zu befürchten.

Chlorlithium läfst sich indessen auf diese Weise nicht ohne Verlust vom Chlormagnesium trennen. Nach Behandlung der auf erwähnte Weise geglühten Masse mit Wasser, erhält man durch dieses nur ungefähr 93 Procent von der wirklichen Menge des Chlorlithiums. Die

Ursache davon ist, dafs wenn Chlorlithium zu wiederholten Malen mit kohlensaurem Ammoniak geglüht wird, ein Theil davon in kohlensaures Lithion verwandelt wird, das wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht mit Sicherheit von der Talkerde getrennt werden kann. Dies ist in einem weit gröfseren Maafse der Fall, als wenn Chlorlithium allein beim Zutritt der Luft lange geglüht wird.

Da Chlorcalcium durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak weit bedeutender als Chlorlithium verändert wird, und sich dadurch eine nicht unbeträchtliche Menge von kohlensaurer Kalkerde bildet, so kann Chlorcalcium und Chlormagnesium von einander nicht auf die angeführte Art, wie letzteres von Chlorkalium und Chlornatrium, getrennt werden.

VIII. Aluminium.

Bestimmung des Aluminiums und der Thonerde. — Die Thonerde wird aus ihren Auflösungen durch kohlensaures und reines Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist sehr voluminös und läfst sich schwer aussüfsen, was am besten mit warmem Wasser geschieht; er schwindet beim Trocknen aufserordentlich zusammen, und mufs erst sehr gut getrocknet worden sein, ehe man ihn glühen und wägen kann. Das Glühen mufs mit Behutsamkeit geschehen, weil die getrocknete Thonerde dabei manchmal decrepitirt, und so einen Verlust verursachen kann.

Von den beiden genannten Fällungsmitteln ist das kohlensaure Ammoniak das beste, und mufs dabei immer angewandt werden, wenn es nicht nöthig ist, die Gegenwart von Kohlensäure zu vermeiden. Selbst wenn man eine neutrale Auflösung von Thonerde durch kohlensaures Ammoniak oder andere kohlensaure Alkalien niederschlägt, so entsteht ein Brausen von Kohlensäure, weil diese sich nicht mit der Thonerde verbindet. Reines Ammoniak schlägt zwar die Thonerde gut nieder, und

mufs in sehr vielen Fällen angewandt werden, wenn man sich nicht des kohlensauren Ammoniaks bedienen kann; man mufs aber vermeiden, einen sehr grofsen Ueberschufs davon zur Flüssigkeit zu setzen, weil dadurch Spuren von Thonerde aufgelöst werden können. Denn filtrirt man den Niederschlag ab, und erwärmt die abfiltrirte Flüssigkeit so lange, bis der Ueberschufs des Ammoniaks sich verflüchtigt hat, so scheiden sich manchmal unbedeutende, oft beinahe ganz unwägbare, Flocken von Thonerde ab.

Kohlensaures Kali oder Natron als Fällungsmittel für Thonerde zu benutzen, ist sehr unzweckmäfsig. Beide schlagen zwar die Thonerde ziemlich vollkommen in der Kälte nieder, doch ist es aufserordentlich schwer, ja fast unmöglich, die letzten Spuren des Kali's oder Natrons von der Thonerde durch Auswaschen zu trennen, wodurch man beim Wägen der Thonerde ein etwas gröfseres Gewicht erhält, als man eigentlich erhalten sollte. Ist man gezwungen gewesen, die Thonerde durch kohlensaures Kali oder Natron niederzuschlagen, so mufs man bei genauen quantitativen Analysen die niedergeschlagene und abfiltrirte Thonerde noch einmal durch eine Säure, z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, auflösen und durch kohlensaures Ammoniak wieder fällen. — In kochenden, sehr concentrirten Auflösungen von kohlensaurem Kali oder Natron ist die Thonerde etwas auflöslich.

Die Thonerde kommt in der Natur als Corund in einem solchen Zustande der Dichtigkeit vor, dafs sie durch Säuren nicht angegriffen wird. Auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Natron wird sie nachher in Säuren nicht auflöslich. Von gleicher Art der Dichtigkeit sind manche in der Natur vorkommende Verbindungen der Thonerde mit einigen Basen, in welchen die Thonerde gegen letztere die Rolle einer Säure vertritt. Eine solche Verbindung ist die der Thonerde mit der Talkerde, welche Spinell heifst. Diese können nur dann

in Säuren aufgelöst werden, wenn sie vorher mit reinem Kali geschmolzen, oder mit kohlensaurer Baryterde sehr stark geglüht worden sind. Die Zersetzung dieser Verbindungen durch reines Kali oder durch Baryterde erfordert viele Vorsichtsmaafsregeln. Das Verfahren, welches dabei beobachtet wird, ist dasselbe, das man bei der Behandlung einiger kieselsäurehaltiger Verbindungen mit reinem Kali oder Baryterde anwendet. Da dieses umständlich weiter unten bei der quantitativen Bestimmung der Kieselsäure angegeben wird, so halte ich nicht für nöthig, es hier zu beschreiben.

Trennung der Thonerde von der Talkerde. — Um Thonerde von Talkerde zu trennen, hat man mehrere Methoden. Man setzt zu der Auflösung beider so viel einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, als man für hinreichend glaubt, um die Talkerde durch reines Ammoniak unfällbar zu machen. Dann fällt man die Thonerde durch Ammoniak. Ist die Auflösung beider Erden sauer, so ist es nicht nöthig, zu derselben Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzuzufügen, weil durch die Sättigung der Säure mit Ammoniak genug eines ammoniakalischen Salzes entsteht, um die Talkerde, nach dem Zusatze von Ammoniak, aufgelöst zu erhalten.

Die Thonerde wird abfiltrirt und ausgesüfst; es ist indessen nicht nöthig, sie ganz vollkommen auszusüfsen, da sie noch nicht ganz rein ist, sondern noch eine gewisse Menge Talkerde enthält. Selbst wenn man vorher zur Flüssigkeit eine sehr grofse Menge von Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt hat, kann man die Fällung einer gewissen Menge Talkerde, die aus chemischer Verwandtschaft zur Thonerde mit derselben gemeinschaftlich niederfällt, nicht vermeiden.

Hat man den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag geglüht, so löst er sich nicht vollständig in Chlorwasserstoffsäure auf; es bleibt die Talkerde, mit einer gewissen Menge Thonerde verbunden, ungelöst zurück.

Um diese Quantität Talkerde zu trennen, mufs man die Thonerde, während sie noch feucht ist, mit reiner Kaliauflösung behandeln. Am besten verfährt man dabei auf die Weise, dafs man das feuchte Filtrum mit der Thonerde in ein Becherglas thut und in Chlorwasserstoffsäure auflöst, jedoch einen zu grofsen Ueberschufs derselben vermeidet. Hierauf filtrirt man die Auflösung und süfst das Filtrum vollständig aus.

Zu der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure setzt man Kaliauflösung im Uebermaafse hinzu, und erhitzt das Ganze in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale. Die Thonerde löst sich in der Kalilauge auf, während die kleine Menge Talkerde ungelöst zurückbleibt. Die Auflösung geschieht zwar schon in der Kälte, es ist aber immer besser Wärme anzuwenden, damit die Trennung vollständiger geschehe. Die kleine Menge der Talkerde wird nun filtrirt und ausgesüfst; darauf bringt man sie mit dem feuchten Filtrum in Chlorwasserstoffsäure, worin sie aufgelöst wird. Das Filtrum süfst man gehörig aus, und giefst die Auflösung der kleinen Menge Talkerde zu der Flüssigkeit, worin die gröfste Menge von Talkerde enthalten ist, die im Anfange von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlage abfiltrirt worden ist. Durch das Vermischen beider Flüssigkeiten hat man die ganze Menge der Talkerde beisammen; man bestimmt die Menge derselben dann auf die Weise, wie es bei der quantitativen Bestimmung der Talkerde angegeben ist.

Es mufs nun noch die Menge der Thonerde bestimmt werden, die in der Kalilauge aufgelöst ist. Man setzt zu der Auflösung so viel Chlorwasserstoffsäure, dafs die dadurch anfangs gefällte Thonerde durch ein sehr geringes Uebermaafs der angewandten Säure wieder aufgelöst wird. Aus der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure fällt man die Thonerde durch Ammoniak, oder besser durch kohlensaures Ammoniak. Diese Methode, die Thonerde aus ihrer Auflösung in Kali zu fällen, ist einer an-

dern weit vorzuziehen, die wohlfeiler ist und gewöhnlich angewandt wird. Sie besteht darin, dafs man zu der alkalischen Auflösung der Thonerde eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak setzt; hierdurch wird das Kali in Chlorkalium verwandelt, die Thonerde schlägt sich nieder und Ammoniak wird frei. Aber die grofse Menge des Ammoniaks kann bewirken, dafs etwas Thonerde aufgelöst bleibt; auch scheidet sich dann mit der Thonerde etwas Kali ab, wodurch eine Vergröfserung des Gewichtes entsteht.

Eine andere Methode, Thonerde von Talkerde zu trennen, könnte darin bestehen, dafs man beide in einer Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, auflöst, jedoch einen Ueberschufs derselben vermeidet, zu der Auflösung ein Uebermaafs von reiner Kaliauflösung setzt und das Ganze erwärmt, wodurch die Thonerde würde aufgelöst werden, die Talkerde aber ungelöst zurückbleiben würde. Aber diese Methode ist der so eben beschriebenen, ungeachtet ihrer Kürze, durchaus nicht vorzuziehen, weil, bei Gegenwart einer grofsen Menge Talkerde, durch Kali die Thonerde von ihr nicht völlig getrennt wird. Es ist daher immer besser, von der Thonerde erst die gröfste Menge der Talkerde zu scheiden, und dann die Thonerde in Kali aufzulösen. Wenn indessen geringere Mengen Talkerde von gröfseren Mengen Thonerde zu trennen sind, so kann diese zweite Methode angewandt werden.

Eine dritte Methode, Thonerde von Talkerde zu trennen, besteht darin, dafs man zu der mit Wasser verdünnten Auflösung beider eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali setzt. Es entsteht dabei ein starkes Brausen, die Thonerde wird vollständig niedergeschlagen, und die Talkerde bleibt aufgelöst. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgesüfst; gewöhnlich trocknet man ihn darauf, glüht ihn und bestimmt seine Menge. Es ist indessen schon oben angeführt worden, dafs es genauer

sei, die Thonerde, wenn sie durch ein Kalisalz gefällt worden ist, noch einmal in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und aus der Auflösung die Thonerde durch Ammoniak, oder besser durch kohlensaures Ammoniak zu fällen. Wenn man daher die gefällte Thonerde genug ausgesüfst hat, legt man das feuchte Filtrum mit dem Niederschlage in ein Becherglas, löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt die Auflösung, süfst das Filtrum aus und fällt die Thonerde von Neuem. — Die Auflösung der Talkerde im zweifach kohlensauren Kali kocht man längere Zeit. Es entwickelt sich durch's Kochen eine beträchtliche Menge von Kohlensäure, weshalb dasselbe in einem ziemlich geräumigen Gefäfse geschehen mufs, um durch die mit Brausen entwickelte Kohlensäure keinen Verlust zu erleiden. Am besten kocht man die Auflösung zuerst in einem Kolben, und wenn das Brausen nachgelassen hat, fährt man mit dem Kochen in einer Platinschale fort. Es wird dadurch der gröfste Theil der Talkerde als kohlensaure Talkerde gefällt. Die kleine Menge von Talkerde, welche durch hinlängliches Kochen nicht gefällt worden ist, wird entweder durch rasches Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Trocknifs, oder durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einem Zusatze von Ammoniak erhalten.

Trennung der Thonerde von der Kalkerde. — Die Trennung der Thonerde von der Kalkerde ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die Auflösung beider wird mit reinem Ammoniak übersättigt, wodurch blofs die Thonerde gefällt wird. Hierbei mufs nun aber eine Vorsichtsmaafsregel beobachtet werden, durch deren Nichtachtung bei quantitativen Analysen sehr oft die bedeutendsten Fehler entstehen können. Es wird nämlich durch Ammoniak bekanntlich die Kalkerde nicht gefällt; indessen wenn eine Auflösung, die Kalkerde enthält, mit Ammoniak übersättigt wird, so zieht sie nach kürzerer oder längerer Zeit Kohlensäure aus der atmosphärischen

Luft

Luft an, und es scheiden sich sandartige Krystalle von kohlensaurer Kalkerde ab, die zum Theil sich aus der Flüssigkeit absetzen, zum Theil sich so fest an die Wände des Glases ansetzen, dafs die gröfsere Menge derselben durch mechanische Mittel nicht vollständig davon losgemacht werden kann. Die schnellere oder langsamere Bildung derselben hängt davon ab, ob Ammoniak im gröfseren oder geringeren Ueberschusse vorhanden, oder ob die Auflösung sehr verdünnt oder wenig verdünnt ist. Wenn man daher Thonerde von Kalkerde durch Ammoniak trennen will, so mufs man einen bedeutenden Ueberschufs desselben vermeiden; man mufs ferner die gefällte Thonerde so schnell wie möglich abfiltriren, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, und während des Filtrirens den Trichter mit einer Glasplatte sorgfältig bedecken, um den Zutritt der atmosphärischen Luft so viel wie möglich zu vermeiden. — Man mufs auch sich eines Ammoniaks bedienen, welches frei von kohlensaurem Ammoniak ist. Lange Zeit aufbewahrtes Ammoniak ist nicht frei von dieser Verunreinigung.

Aus der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man nun die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak. Die erhaltene geglühte Thonerde wird gewogen, darauf übergiefst man sie mit etwas Wasser, und setzt dann concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu; entsteht dadurch ein Brausen, so ist die Thonerde mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt. Man mufs dann die Thonerde vollständig in der Säure auflösen, sie aus der Auflösung durch Ammoniak wiederum mit den erwähnten Vorsichtsmaafsregeln fällen, und die filtrirte, eine kleine Menge Kalkerde enthaltende, Flüssigkeit zu jener mischen, welche die gröfsere Menge davon enthält. Uebergiefst man indessen die geglühte Thonerde unmittelbar mit Chlorwasserstoffsäure, so kann oft ein geringes Brausen auf die Weise entstehen, dafs Luftblasen aus der Erde durch die Säure ausgetrieben werden; man kann diese für Kohlensäure und die

Thonerde für kalkerdehaltig halten. Uebergiefst man indessen die Thonerde zuerst mit Wasser, so wird durch dieses die Luft ebenfalls ausgetrieben, und entsteht später durch hinzugefügte Chlorwasserstoffsäure ein neues geringes Brausen, so rührt dieses von Kohlensäure her, und die Thonerde ist in diesem Falle kalkerdehaltig.

Trennung der Thonerde von der Talkerde und Kalkerde. — Hat man Thonerde von Kalkerde und Talkerde zu trennen, so setzt man gewöhnlich zu der Auflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fällt dann die Thonerde durch reines Ammoniak, welches frei von jeder Spur von kohlensaurem Ammoniak sein mufs. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig, weil durch die Uebersättigung derselben mit Ammoniak genug eines ammoniakalischen Salzes entsteht. Die gefällte Thonerde wird schnell, und gegen den Zutritt der Luft geschützt, abfiltrirt, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak. Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die gröfste Menge der Talkerde; eine kleinere Menge derselben ist mit der Thonerde gemeinschaftlich niedergefallen. Diese wird auf die Art, wie es oben beschrieben worden ist, in reiner Kaliauflösung aufgelöst, wodurch man diese kleine Menge Talkerde von ihr trennt, die man in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Diese Auflösung vereinigt man mit der Flüssigkeit, welche von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist, und welche die gröfste Menge von Talkerde enthält. Die Talkerde wird nun durch kohlensaures Kali oder Natron auf die Weise niedergeschlagen, wie es oben angeführt worden ist.

Eine zweite Methode, die Trennung dieser Erden zu bewirken, ist die, dafs man zu der Auflösung eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali oder Natron setzt, wodurch man nur die Thonerde niederzuschlagen, und

die Kalkerde und Talkerde aufgelöst zu erhalten sucht. Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit kann bis zur Trocknifs abgedampft werden. Wenn man die trockne Masse darauf mit heifsem Wasser behandelt, so bleiben kohlensaure Kalkerde und Talkerde zurück; man trennt diese nach einer der Methoden, die bei der quantitativen Bestimmung der Talkerde angegeben sind. In diesem Falle ist jedoch wohl die Methode, beide Erden im schwefelsauren Zustande durch schwefelsaure Kalkerdeauflösung zu trennen, die vortheilhafteste.

Bei dieser Trennung der Thonerde von der Kalkerde und Talkerde ist noch zu bemerken, dafs sie nur dann anwendbar ist, wenn eine aufserordentlich kleine Menge von Kalkerde zugegen ist. Durch das zweifach kohlensaure Kali werden die Kalkerde und Talkerde in zweifach kohlensaure Salze verwandelt. Die zweifach kohlensaure Talkerde ist im Wasser sehr leicht auflöslich, die zweifach kohlensaure Kalkerde hingegen ist darin schwerlöslich, obwohl auflöslicher in freier Kohlensäure. Wenn daher die Menge der Kalkerde etwas beträchtlich ist, so mufs man die Auflösung, ehe man sie mit zweifach kohlensaurem Kali vermischt, mit sehr vielem Wasser verdünnen; und dennoch hat man zu befürchten, dafs die gefällte Thonerde zweifach kohlensaure Kalkerde enthält. — Ist die Auflösung, in welcher die Erden enthalten sind, ziemlich sauer, so ist es nicht nöthig zur Fällung der Thonerde zweifach kohlensaures Alkali anzuwenden. Das einfach kohlensaure Kali oder Natron thut dann dieselben Dienste, indem die Kohlensäure des zuerst hinzugefügten kohlensauren Alkali's sich mit dem später hinzugesetzten zu Bicarbonat verbindet.

Trennung der Thonerde von der Strontianerde. — Zur Trennung der Thonerde von der Strontianerde bedient man sich des reinen Ammoniaks, eben so wie bei der Trennung der Thonerde von der Kalkerde. Auch hier ist dieselbe Vorsichtsmaafsregel zu beob-

achten. Man mufs die gefällte Thonerde sehr schnell und gegen den Zutritt der Luft geschützt filtriren, damit sie nicht durch kohlensaure Strontianerde verunreinigt werde; denn Auflösungen von Strontianerde, wenn sie mit Ammoniak gemischt sind, ziehen, wie die Kalkerdeauflösungen unter gleichen Umständen, Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft an.

Trennung der Thonerde von der Baryterde. — Die Trennung der Thonerde von der Baryterde geschieht durch Schwefelsäure, wodurch die Baryterde gefällt wird. Aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird die Thonerde durch Ammoniak, oder besser durch kohlensaures Ammoniak, niedergeschlagen.

Trennung der Thonerde von den Alkalien. — Die Trennung der Thonerde von den feuerbeständigen Alkalien geschieht durch Ammoniak, oder besser durch kohlensaures Ammoniak, wodurch die Thonerde gefällt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trocknifs ab, und glüht darauf die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel; hierdurch wird das ammoniakalische Salz, das durch die Verbindung des Ammoniaks mit der Säure, woran die Thonerde gebunden war, entstanden ist, verflüchtigt, und das Alkali bleibt mit der Säure zurück, mit welcher es in der Auflösung vor der Trennung von der Thonerde verbunden war. Ist die Säure, mit welcher Thonerde und Alkali verbunden waren, Schwefelsäure, so mufs das schwefelsaure Alkali beim Glühen noch mit kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt werden, wie es S. 3. gezeigt worden ist.

Trennung der Thonerde von der Talkerde, Kalkerde und den Alkalien. — Hat man Thonerde zu trennen von Talkerde, Kalkerde und einem feuerbeständigen Alkali, welche Trennungen häufig, vorzüglich bei Mineralanalysen, vorkommen, so setzt man zur Auflösung dieser Substanzen zuerst Chlorwasserstoff-Ammo-

niak, und fügt dann reines Ammoniak, wodurch Thonerde mit etwas Talkerde gefällt wird, hinzu. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Der Niederschlag wird schnell filtrirt, damit er nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt werde. Die Kalkerde wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Man trennt darauf die kleine Menge Talkerde, die zugleich mit der Thonerde gefällt worden ist, durch Kaliauflösung, und löst sie in einer Säure auf. Man kann die Auflösung derselben zu der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit setzen; da sie indessen etwas Alkali enthalten könnte, so ist es besser, sie als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde zu fällen. Die von der Kalkerde getrennte Flüssigkeit dampft man bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockne Masse, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen; darauf setzt man vorsichtig Schwefelsäure hinzu, erhitzt das Ganze, und glüht es zuletzt gelinde. Die schwefelsaure Talkerde trennt man nun vom schwefelsauren Alkali auf die Weise, wie es oben, S. 38., angegeben worden ist. War in der Auflösung nur Chlorwasserstoffsäure, und keine Schwefelsäure, oder eine andere Säure enthalten, so kann auch die Trennung nach der Methode, die S. 41. angeführt ist, geschehen.

IX. Beryllium.

Bestimmung des Berylliums und der Beryllerde. — Die Beryllerde wird aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak vollständig gefällt. Der Niederschlag hat viel Aehnlichkeit mit gefällter Thonerde; er ist ebenfalls sehr voluminös, schwindet aber beim Trocknen sehr zusammen.

Trennung der Beryllerde von der Thonerde. — Die gewöhnlichste Trennungsmethode der Beryllerde von der Thonerde beruht auf der Löslichkeit

ersterer in kohlensaurem Ammoniak. Die Trennung kann nach zwei Methoden geschehen. Nach der einen Methode setzt man zu der Flüssigkeit, worin die Thonerde und Beryllerde enthalten sind, eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, verschliefst das Gefäfs, und läfst das Ganze unter öfterem Umschütteln ziemlich lange stehen. Es ist nothwendig, dafs das kohlensaure Ammoniak in einem sehr grofsen Ueberschusse hinzugesetzt wird, denn eine kleine Menge desselben fällt die Beryllerde, und nur eine sehr grofse Menge desselben löst den anfangs gebildeten Niederschlag nach und nach wieder auf. Man wird daher sehen, dafs nach dem Zusetzen des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks der voluminöse Niederschlag sich allmählig vermindert, weil die Beryllerde sich nach und nach auflöst. Man filtrirt darauf die Thonerde, süfst sie aus, und bestimmt, wenn sie getrocknet und geglüht worden ist, ihr Gewicht.

Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale, bis zur Trocknifs abgedampft. In dem Maafse, wie sich das kohlensaure Ammoniak verflüchtigt, schlägt sich die Beryllerde nieder und trübt die Flüssigkeit. Die trockne Masse besteht aus Beryllerde und einem Salze, welches das Ammoniak mit der Säure gebildet hat, mit welcher die Beryllerde und Thonerde verbunden waren. Man glüht die trockne Masse, wodurch das ammoniakalische Salz sich verflüchtigt und nur Beryllerde zurückbleibt, deren Gewicht man bestimmt. — Waren in der Flüssigkeit vor der Trennung beider Erden feuerbeständige Bestandtheile, so übersättigt man das kohlensaure Ammoniak vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure, läfst die Auflösung längere Zeit stehen, bis alle Kohlensäure sich entfernt hat, und fällt die Beryllerde durch Ammoniak.

Die zweite Methode, Beryllerde von Thonerde zu trennen, ist folgende: Man schlägt beide Erden gemeinschaftlich durch reines Ammoniak nieder. Den volumi-

nösen feuchten Niederschlag nimmt man vom Filtrum, behandelt dieses darauf mit Chlorwasserstoffsäure und süfst es gut aus. Diese Auflösung und den feuchten Niederschlag bringt man zusammen in eine Flasche, und digerirt sie ziemlich lange mit einem Uebermaafse von kohlensaurem Ammoniak, wodurch nach und nach die Beryllerde aufgelöst wird. Die fernere Behandlung ist nun gerade so, wie bei der ersten Methode. Wenn man blofs Beryllerde von Thonerde zu trennen hat, so ist die erste Methode der zweiten vorzuziehen; dahingegen wird diese in manchen Fällen angewandt, wenn beide gemeinschaftlich niedergeschlagen werden müssen, um sie auf diese Weise von andern Substanzen zu trennen.

Berthier hat folgende Methode vorgeschlagen, um Beryllerde von der Thonerde zu trennen. Man fällt beide Erden aus ihrer Auflösung gemeinschaftlich durch Ammoniak. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag mit Wasser angerührt, und durch dasselbe schweflichtsaures Gas geleitet, bis Alles wieder aufgelöst ist; man kocht darauf die Auflösung so lange, als noch schweflichte Säure entweicht. Es fällt dabei basisch schweflichtsaure Thonerde als ein schweres Pulver nieder, welches leicht getrennt und ausgewaschen werden kann. Die Beryllerde bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, und kann aus derselben durch Ammoniak gefällt werden. Diese Trennungsmethode soll noch schärfer sein, als die vermittelst kohlensauren Ammoniaks, weil dieses mit der Beryllerde stets noch eine kleine Menge Thonerde auflöst.

Trennung der Beryllerde von der Talkerde. — Die Trennung der Beryllerde von der Talkerde kann gerade so geschehen, wie die Trennung der Thonerde von der Talkerde nach der ersten Methode, die S. 45. angegeben worden ist; denn die Beryllerde ist, wie die Thonerde, leicht auflöslich in einer Auflösung von reinem Kali.

Trennung der Beryllerde von der Kalk-

erde, Strontianerde, Baryterde und den Alkalien. — Auch die Trennung der Beryllerde von der Kalkerde geschieht gerade so, wie die Trennung der Thonerde von der Kalkerde vermittelst Ammoniak (S. 48.); eben so die Trennung der Beryllerde von der Strontianerde, Baryterde und den feuerbeständigen Alkalien.

X. Thorium.

Bestimmung des Thoriums und der Thorerde. — Die Thorerde wird aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak, so wie auch durch eine Auflösung von reinem Kali, vollständig gefällt. Der entstandene Niederschlag läfst sich, besonders wenn eine Kaliauflösung zur Fällung angewandt wurde, schwer, wie ein Niederschlag, der aus Thonerde besteht, auswaschen.

Die Thonerde kann indessen noch, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. XVI. S. 410.), auf eine eigenthümliche Weise gefällt und von andern Substanzen getrennt werden. Setzt man zu der Auflösung der Thorerde in einer Säure schwefelsaures Kali in fester Form, so zeigt sich zwar im Anfange keine Fällung, aber allmählig fängt die Auflösung an trübe zu werden, und in dem Maafse, wie sich das Salz auflöst, setzt sich in der Flüssigkeit und an die Wände des Glases ein weifses Krystallmehl ab, welches schwefelsaures Thorerde-Kali ist. Wenn die Auflösung der Thorerde neutral oder sehr concentrirt ist, so erhält man auf diese Weise nicht den ganzen Gehalt der Thorerde als schwefelsaures Thorerde-Kali ausgefällt, weil sich das schwefelsaure Kali bald mit einer dünnen Rinde vom Doppelsalz überzieht, welche man durch Umschütteln nicht vollständig davon absondern kann, so dafs deshalb die Thorerde auf diese Weise nicht vollständig ausgefällt wird. Wenn man indessen eine durch's Kochen gesättigte und heifse Auflösung von schwefelsaurem Kali anwendet, und diese hinzusetzt, so

lange sich noch eine Trübung zeigt, so ist nach dem Erkalten die Thorerde vollständig gefällt worden, selbst wenn die Auflösung Säure im Ueberschufs enthielt. Es ist indessen gut, eine sehr saure Auflösung der Thorerde durch Ammoniak, vor dem Zusetzen des schwefelsauren Kali's, der Sättigung nahe zu bringen. Das gefällte Doppelsalz mufs mit einer kalten und gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen werden, in welcher es ganz unauflöslich ist. Es wird darauf auf dem Filtrum mit kochendem Wasser übergossen, von welchem es ohne Rückstand aufgelöst wird. Aus der Auflösung wird dann durch eine Auflösung von reinem Kali die Thorerde gefällt.

Trennung der Thorerde von der Thonerde und Beryllerde. — Diese Trennung geschieht vermittelst einer Auflösung von reinem Kali, in welchem letztere Erden auflöslich sind. Die Auflösung, welche die Erden enthält, wird mit einem Ueberschusse von Kalilösung gefällt, und der entstandene Niederschlag der Thorerde mit derselben noch gekocht. Aus der von derselben abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit können die Thonerde sowohl, als auch die Beryllerde auf die Weise gefällt werden, wie es oben angegeben worden ist.

Trennung der Thorerde von der Talkerde. — Diese Trennung ist von Berzelius auf die Weise bewerkstelligt worden, dafs er zu der sauren Auflösung beider in Chlorwasserstoffsäure Ammoniak setzte, wodurch die Thorerde gefällt wurde, die Talkerde indessen wegen des entstandenen Chlorwasserstoff-Ammoniaks aufgelöst blieb.

Trennung der Thorerde von der Kalkerde. — Diese kann leicht, wenn beide Erden aufgelöst sind, durch Ammoniak geschehen. Die gefällte Thorerde mufs schnell filtrirt werden, weil sie sonst beim Zutritt der Luft durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werden könnte.

Trennung der Thorerde von den Alkalien. — Sie geschieht ebenfalls durch Ammoniak.

XI. Yttrium.

Bestimmung des Yttriums und der Yttererde. — Die Yttererde kann aus ihren Auflösungen durch reine Alkalien gefällt werden. Es ist, nach Berlin, nicht vortheilhaft, zur Fällung der Yttererde das reine Ammoniak anzuwenden, weil das Hydrat der Erde in geringer Menge in dem neu gebildeten Ammoniaksalze sich löst. Es ist am besten, sich zur Fällung des reinen Kali's zu bedienen, doch in vielen Fällen, in welchen Kali nicht gebraucht werden kann, mufs man sich des Ammoniaks bedienen. Doch auch das Kali fällt aus der schwefelsauren, so wie aus der salpetersauren Yttererde basische Salze. Hat man daher bei Analysen die Yttererde aus einer Auflösung, welche Schwefelsäure enthält, vermittelst einer Kaliauflösung zu fällen, so läfst man letztere mit dem Niederschlage einige Zeit digeriren. Das gefällte basische schwefelsaure Salz wird geglüht, wobei ein Theil der Schwefelsäure verflüchtigt wird, darauf in verdünnter Salpetersäure oder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und wiederum mit Kalilösung gefällt.

Eine gute Methode, die Yttererde aus vielen Auflösungen auszuscheiden, ist, sie als oxalsaures Salz zu fällen. Die oxalsaure Yttererde ist vollkommen unlöslich im Wasser, in einem Ueberschusse von Oxalsäure, und selbst in sehr verdünnter Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure. Man macht daher die Auflösung, aus welcher die Yttererde geschieden werden soll, neutral oder sehr schwach sauer durch Chlorwasserstoffsäure, und setzt dann eine Auflösung von Oxalsäure hinzu. Durch's Glühen verwandelt sich die oxalsaure Yttererde sehr leicht in reine Yttererde, die frei von Kohlensäure ist.

Trennung der Yttererde von der Thonerde

und der Beryllerde. — Von der Thonerde und Beryllerde trennt man die Yttererde, wenn man die Auflösung derselben mit einer Kaliauflösung erhitzt und sie längere Zeit mit derselben digeriren läfst; es werden hierdurch die Thonerde und die Beryllerde aufgelöst.

Trennung der Yttererde von der Talkerde. — Von der Talkerde kann man die Yttererde durch Ammoniak trennen, nachdem man zu der Auflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt hat.

Trennung der Yttererde von der Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und den Alkalien. — Die Trennung der Yttererde von diesen Basen geschieht auf eben die Weise, wie die Trennung der Thonerde von denselben. Man mufs sich in diesen Fällen zur Fällung der Yttererde des Ammoniaks bedienen.

XII. Cerium.

Bestimmung des Ceriums und der Ceroxyde. — Die Oxyde des Ceriums können aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak niedergeschlagen werden; besser aber noch geschieht dies durch eine Auflösung von reinem Kali, denn Ammoniak fällt, nach Berzelius, fast nur basische Salze. Der Niederschlag wird getrocknet, geglüht und gewogen. Nach dem Glühen besteht er immer aus Ceroxyd, wenn er auch vor dem Glühen aus Ceroxydul bestand. Wenn Oxydul in der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, so mufs die Menge desselben aus der gefundenen Menge des Oxyds berechnet werden.

Trennung der Ceroxyde von der Yttererde. — Die Ceroxyde werden von der Yttererde, mit welcher sie sehr häufig zusammen vorkommen, nach Berzelius, auf eine ähnliche Weise geschieden, wie die Thorerde von mehreren Substanzen getrennt werden kann. Man setzt zu der Auflösung, welche Yttererde und die Oxyde

des Ceriums, oder nur eins derselben enthält, sie mag nun sauer oder neutral sein, eine Kruste von krystallisirtem schwefelsauren Kali; dies geschieht am besten so, dafs die Kruste noch über die Oberfläche der Auflösung hervorragt, damit alle Theile der Flüssigkeit mit schwefelsaurem Kali gesättigt werden können. Die Ceroxyde sowohl, als auch die Yttererde haben die Eigenschaft, sich mit Kali und Schwefelsäure zu Doppelsalzen zu verbinden; von diesen ist aber das durch Yttererde gebildete auflöslich, das durch die Ceroxyde gebildete hingegen unauflöslich in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali. Der durch die Ceroxyde entstehende Niederschlag ist pulverig, und hat, wenn er Ceroxydul enthält, eine weifse Farbe; enthält er aber Ceroxyd, so ist er citronengelb. Man läfst ihn sich absetzen und filtrirt ihn nach 24 Stunden, wenn die Auflösung mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist; darauf wäscht man ihn mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali aus. Alsdann wird er in kochend heifsem Wasser aufgelöst, und die Auflösung mit reiner Kaliauflösung, in einem ziemlichen Ueberschusse, niedergeschlagen und damit warm digerirt; versäumt man diese Vorsicht, so enthält der Niederschlag leicht basische Salze. Wenn das Gefällte ausgesüfst ist, wird es geglüht, wodurch es zimmetbraun wird und sich vollständig in Ceroxyd verwandelt, wenn auch vorher Ceroxydul vorhanden war. Die Flüssigkeit, aus welcher die Ceroxyde geschieden sind, enthält nun schwefelsaures Yttererde-Kali; man fällt aus ihr die Yttererde durch Kaliauflösung, und behandelt die gefällte Yttererde auf die Weise, wie es S. 58. erwähnt worden ist.

Trennung der Ceroxyde von den Erden und den Alkalien. — Von der Beryllerde, Thorerde, Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und den feuerbeständigen Alkalien trennt man die Ceroxyde auf die Weise, wie man die Yttererde von diesen Substanzen trennt.

XIII. Zirconium.

Bestimmung des Zirconiums und der Zirconerde. — Die Zirconerde wird aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak, und auch durch reine Kaliauflösung niedergeschlagen, doch fällt ersteres sehr oft nur basische Salze, nicht reine Zirconerde. Der ausgewaschene voluminöse Niederschlag wird nach dem Aussüfsen vorsichtig geglüht, wobei eine Feuererscheinung statt findet, und dann gewogen.

Auch wenn eine Auflösung eines Zirconerdesalzes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt wird, so fällt, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. S. 136.), Zirconerde nieder. Setzt man so viel schwefelsaures Kali in Krystallen hinzu, dafs die Flüssigkeit damit gesättigt wird, so wird der gröfste Theil der Zirconerde niedergeschlagen; die vollkommene Ausscheidung derselben geschieht, wenn man die Säure in der Auflösung genau mit Kali neutralisirt. Es bildet sich hierbei eine basische schwefelsaure Zirconerde, die Kali enthält; sie ist in reinem Wasser zum Theil auflöslich, und mufs deshalb mit Wasser, das etwas Ammoniak enthält, ausgewaschen werden. Das Salz wird hernach mit reiner Kaliauflösung gekocht; es bleibt dann das Hydrat der Zirconerde rein zurück. Hierdurch kann die Zirconerde von manchen Substanzen getrennt werden.

Trennung der Zirconerde von den Erden und den Alkalien. — Die Zirconerde ist, wie die Ceroxyde, die Yttererde und vorzüglich die Beryllerde, in kohlensauren Alkalien auflöslich; besonders leicht aber löst sie sich, nach Berzelius, in Auflösungen von zweifach kohlensaurem Kali und Natron auf, jedoch wird die bereits gefällte Zirconerde sehr langsam von den Auflösungen derselben gelöst. Wenn man aber eine Auflösung der Zirconerde in die Auflösungen von zwei-

fach kohlensaurem Kali oder Natron tröpfelt, so geschieht dies sehr schnell. Aus der Lösung wird die Zirconerde gefällt, wenn die Flüssigkeit gekocht, darauf mit Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt und wieder gekocht wird. Ein Theil der Zirconerde ist nämlich von der überschüssigen Kohlensäure aufgelöst, und wird daher durch's Kochen gefällt; der andere Theil ist im einfach kohlensauren Kali aufgelöst, und wird durch das Ammoniak des zersetzten Chlorwasserstoff-Ammoniaks gefällt.

Auf diese Weise kann die Zirconerde von der Thonerde getrennt werden, von der Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und den feuerbeständigen Alkalien kann man sie ebenfalls auf dieselbe Weise scheiden. Wie man sie indessen von den Ceroxyden, der Yttererde und Beryllerde sehr genau trennen kann, mufs noch ausgemittelt werden. Die beste Methode, die man bis jetzt kennt, ist, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. III. S. 208.), folgende: Man versetzt die kochende Auflösung mit schwefelsaurem Kali, wodurch der gröfste Theil der Zirconerde als basisches Salz niederfällt. Man setzt dann zur Auflösung, die sauer ist, ein wenig Ammoniak hinzu, aber nicht so viel, dafs die freie Säure übersättigt wird; denn hierdurch würden die Ceroxyde, die Yttererde und die Beryllerde gefällt werden. Man wäscht die gefällte basische schwefelsaure Zirconerde mit reinem Wasser aus, wodurch indessen eine geringe Menge derselben aufgelöst wird. Sie wird darauf mit reiner Kaliauflösung so behandelt, wie es oben angegeben worden ist. — Aus der vom Zirconerdesalze abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die andern Substanzen nach Methoden, die schon erörtert sind.

XIV. Mangan.

Bestimmung des Manganoxyduls. — Das Manganoxydul kann durch mehrere von den Reagentien nie-

dergeschlagen werden, durch welche man die Talkerde, mit welcher es in seinen chemischen Eigenschaften Aehnlichkeit hat, fällt. Das beste Fällungsmittel des Manganoxyduls ist das kohlensaure Kali, oder besser noch das kohlensaure Natron, weil dies leicht frei von Kieselsäure zu erhalten ist. Es sind bei der Fällung des Manganoxyduls durch kohlensaures Alkali einige von den Vorsichtsmaafsregeln nothwendig, welche bei der quantitativen Bestimmung der Talkerde umständlich angegeben sind. Es ist gut die Flüssigkeit nach dem Zusatz des kohlensauren Alkali's etwas zu erwärmen; eine Fällung in der Kochhitze ist nicht nöthig. Auch braucht man nicht die von dem gefällten kohlensauren Manganoxydul getrennte Flüssigkeit bei starker Hitze bis zur Trocknifs zu verdampfen.

Das kohlensaure Manganoxydul ist im Wasser unauflöslich; es läfst sich daher besser als die kohlensaure Talkerde aussüfsen. Es wird darauf getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen. Durch's Glühen verliert es seine Kohlensäure, und verwandelt sich in braunes Manganoxyd-Oxydul, wozu indessen eine ziemlich starke Glühhitze, die aber nur Rothglühhitze zu sein braucht, nothwendig ist. Aus dem Gewichte des Oxyd-Oxyduls berechnet man nun die Menge des Oxyduls, wenn das Mangan als solches in der untersuchten Substanz vorhanden war.

Sind in der Flüssigkeit, aus welcher das Manganoxydul gefällt werden soll, bedeutende Mengen von Chlorwasserstoff-Ammoniak oder von anderen ammoniakalischen Salzen, so mufs man sie so lange mit einem Ueberschusse des kohlensauren Alkali's kochen, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrzunehmen ist.

Das Manganoxydul wird auch durch reine Kaliauflösung, wie die Talkerde, gefällt. Der Niederschlag, der Manganoxydulhydrat ist, sieht erst weifs aus, aber auf dem Filtrum, während des Aussüfsens, verändert er sehr bald seine Farbe durch Anziehung von Sauerstoff, und

wird von der Oberfläche aus braunschwarz. Man verwandelt diesen Niederschlag durch sehr starkes Glühen ebenfalls in Manganoxyd-Oxydul.

Indessen nur in wenigen Fällen bedient man sich des reinen Kali's zur Fällung des Manganoxyduls; man zieht gewöhnlich das kohlensaure Alkali vor.

Das Manganoxydul kann zwar, wenn es allein in einer Flüssigkeit enthalten ist, aus welcher keine andere Substanz quantitativ geschieden werden soll, und die aufser Manganoxydul keine feuerbeständigen Bestandtheile enthält, als schwefelsaures Salz bestimmt werden; doch geschieht dies nicht so gut, wie bei der Talkerde. Wenn schwefelsaures Manganoxydul beim Zutritt der Luft geglüht wird, so verliert es einen geringen Theil seiner Säure, und daher kommt es, dafs nach dem Glühen eine sehr kleine Menge des Salzes durch Wasser nicht mehr aufgelöst wird. Indessen ist diese Menge eigentlich nur gering, wenn das schwefelsaure Manganoxydul schwach geglüht worden ist, und in sehr vielen Fällen kann auf diese Weise das Manganoxydul auf eine wenig umständliche Weise quantitativ bestimmt werden. Das Verfahren ist hierbei übrigens ganz eben so, wie das bei der Talkerde, welches oben, S. 28., beschrieben ist. Es ist hierbei gut, einen sehr grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure zu vermeiden, da es schwer ist, denselben ohne Verlust des Rückstandes zu verjagen.

Bestimmung des Manganoxyds und des Mangansuperoxyds. — Ist in einer Flüssigkeit das Mangan als Oxyd enthalten, was nur selten der Fall ist, so kann man dieses durch Ammoniak niederschlagen. Der erhaltene Niederschlag von Manganoxyd verwandelt sich bei starkem Glühen in Manganoxyd-Oxydul; da aber dazu bei bedeutenden Mengen eine so starke Hitze gehört, dafs sie oft nicht durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorgebracht werden kann, und da man auch durch schwächeres Erhitzen nicht ganz sicher sein kann, dafs das

Oxyd

Oxyd keinen Sauerstoff verliere, so ist es oft gut, das Oxyd vorher in der Flüssigkeit in Oxydul, oder, wenn das Mangan als das dem Oxyde entsprechende Chlorid in einer Flüssigkeit enthalten ist, dasselbe in Chlorür zu verwandeln. Dies geschieht am leichtesten auf die Weise, dafs man zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure setzt und sie längere Zeit erwärmt; es wird dann unter Chlorentwickelung das Chlorid in Chlorür umgeändert. Man mufs nicht, statt der Chlorwasserstoffsäure, Zucker, Gummi oder andere organische Substanzen zu der Auflösung setzen, wie dies vorgeschlagen ist; die Verwandlung des Oxyds in Oxydul wird zwar dadurch bewirkt, aber die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Stoffen kann in sehr vielen Fällen nachtheilig wirken, und die Fällung vieler Substanzen durch Alkalien ganz hindern. Am besten würde sich, wenn man auf solche Weise das Oxyd in Oxydul verwandeln wollte, Alkohol dazu eignen.

Hat man Manganoxyd, das in der Natur im reinen Zustande, und in seiner Verbindung mit Wasser vorkommt, oder hat man Mangansuperoxyd und Substanzen, die dasselbe enthalten, zu untersuchen, so ist es am besten, diese, wenn sie keine andere feuerbeständige Bestandtheile als Mangan enthalten, so lange zu glühen, bis sie vollständig in Manganoxyd-Oxydul verwandelt sind. Der Gewichtsverlust besteht in Sauerstoff, wenn keine flüchtige Substanzen, wie z. B. Wasser, in der Verbindung enthalten waren. Wie man das Gewicht des Wassers bestimmt, wird erst weiter unten (beim Wasserstoff) erörtert werden.

Das Manganoxyd-Oxydul ist eine Oxydationsstufe des Mangans, die, nach Arfvedson's Versuchen (*Afhandlingar i Fysik*, T. VI. p. 227.), sich durch Rothglühhitze nicht verändert. Manganoxydul und kohlensaures Manganoxydul können leicht darin verwandelt werden, wenn man sie in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge stark glüht, und den

Zutritt der atmosphärischen Luft nicht gänzlich verhindert. Manganoxyd und Mangansuperoxyd indessen verwandeln sich erst durch eine anhaltendere Erhitzung in Manganoxyd-Oxydul.

Sind nun in der zu untersuchenden Substanz noch fremde Stoffe, so wird sie in Chlorwasserstoffsäure mit Hülfe der Wärme aufgelöst; aus dieser Lösung trennt man die fremden Bestandtheile von dem aufgelösten Manganoxydul.

Trennung des Manganoxyduls von der Zirconerde, den Ceroxyden, der Yttererde und der Thorerde. — Die Trennung des Manganoxyduls von diesen Substanzen kann wohl auf dieselbe Weise geschehen, wie die Trennung derselben von der Talkerde geschieht. Das Manganoxydul wird durch Ammoniak nicht gefällt, wenn die Auflösung sehr viel Chlorwasserstoff-Ammoniak enthält. Die andern Substanzen hingegen werden durch dasselbe niedergeschlagen. Hierbei ist noch als Vorsichtsmaafsregel zu beobachten, den Niederschlag bald, und gegen den Zutritt der Luft geschützt, zu filtriren, weil in der ammoniakalischen Auflösung das Manganoxydul sich bald höher oxydirt und als Oxyd sich abscheidet. Es ist indessen schwer auf diese Weise eine vollständige Trennung zu bewirken. Eine andere Methode ist, dafs man die Mengung der Erden mit Manganoxydul glüht, und das Geglühte in der Kälte mit schwacher Salpetersäure, welche frei von salpetrichter Säure ist, behandelt, wodurch erstere aufgelöst, das Manganoxyd-Oxydul ungelöst bleibt. — Die Trennung der Ceroxyde und der Thorerde vom Manganoxydul kann besser als durch Ammoniak vermittelst schwefelsauren Kali's geschehen, indem jene Substanzen auf die Weise dadurch gefällt werden, wie es S. 56. und S. 60. gezeigt wurde. Nach der Fällung derselben schlägt man das Manganoxydul nieder.

Einige der angeführten Erden würden sich vom Man-

ganoxydul durch kohlensaure Baryterde auf die Weise trennen lassen, wie man dieses vom Eisenoxyd scheiden kann. Diese Methode wird weiter unten angeführt werden.

Trennung des Manganoxyduls von der Thonerde und der Beryllerde. — Auch von der Thonerde und Beryllerde kann man das Manganoxydul durch Ammoniak und Chlorwasserstoff-Ammoniak auf dieselbe Weise trennen. Es pflegt aber immer, wenn auch viel Chlorwasserstoff-Ammoniak in der Flüssigkeit enthalten ist, durch reines Ammoniak mit der Thonerde und Beryllerde etwas Manganoxydul gefällt zu werden. Man sieht dies daran, dafs die gefällten Erden sich bald an der Luft etwas bräunlich färben, weil die kleine Menge des gefällten Manganoxyduls durch den Zutritt der Luft in Oxyd verwandelt wird. Die gefällte Thonerde und Beryllerde mufs daher durch reine Kaliauflösung wieder aufgelöst werden, wobei das Manganoxyd unaufgelöst zurückbleibt; überhaupt mufs man so verfahren, wie man bei der Trennung der Talkerde von der Thonerde durch Ammoniak zu verfahren pflegt, und wie es oben, S. 45., angegeben ist.

Man kann auch Thonerde und Beryllerde vom Manganoxydul unmittelbar durch Kali trennen, wenn man die Auflösung beider mit einem Uebermaafse von reiner Kaliauflösung gelinde kocht. Sind indessen viele ammoniakalische Salze in der Flüssigkeit, so ist es besser und minder kostspielig, diese durch kohlensaures Kali in der Hitze zu zersetzen.

Durch zweifach kohlensaures Kali hingegen kann das Manganoxydul nicht von der Thonerde getrennt werden, weil das Manganoxydul nur in geringer Menge vom zweifach kohlensauren Kali aufgelöst wird.

Trennung des Manganoxyduls von der Talkerde. — Die Trennung des Manganoxyduls von der Talkerde geschieht auf folgende Weise: Die Auflösung

beider wird mit so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt, dafs durch nachher hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag mehr hervorgebracht wird. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig, weil durch die Sättigung mit Ammoniak genug eines ammoniakalischen Salzes entsteht. Man setzt darauf so viel Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, bis alles Manganoxydul als Schwefelmangan gefällt ist. Hierbei ist es selbst nicht nothwendig, dafs das Schwefelwasserstoff-Ammoniak kein freies Ammoniak enthalte. Das Manganoxydul wird als Schwefelmangan mit fleischrother, in gröfserer Menge mit mehr in's Rothe spielender Farbe gefällt. Es enthält kein Schwefelmagnesium, wenn nicht zu wenig Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt worden ist. Wenn sich alles vollständig abgesetzt hat, wird es filtrirt; wollte man früher filtriren, ehe der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, so würde die Flüssigkeit zu langsam durch's Papier laufen. Das Schwefelmangan wird darauf nicht mit reinem Wasser ausgesüfst, sondern mit Wasser, zu welchem man Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt hat. Zu diesem Zwecke vermischt man ungefähr ein bis zwei Tropfen mit einem Loth Wasser.

Nach dem Aussüfsen verändert das Schwefelmangan auf dem Filtrum sehr bald seine Farbe; es oxydirt sich und wird auf der Oberfläche braun und endlich schwarz. Es ist hierbei, wegen der schnellen Oxydirung des Schwefelmangans, durchaus nothwendig, hinter einander zu filtriren und auszusüfsen. Wegen der schnellen Oxydirbarkeit des erhaltenen Schwefelmangans ist es auch unmöglich, aus dem Gewichte desselben die Menge des Manganoxyduls zu berechnen. Man bringt es daher mit dem feuchten Filtrum behutsam in ein Becherglas, und übergiefst es mit Chlorwasserstoffsäure. Es entwickelt sich nun Schwefelwasserstoffgas. Man erwärmt das Glas sehr gelinde so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach

Schwefelwasserstoffgas riecht; darauf filtrirt man die Flüssigkeit, und fällt daraus das Manganoxydul durch kohlensaures Alkali. Man kann das Manganoxydul auch in schwefelsaures Manganoxydul auf die Art, wie es oben, S. 64., angegeben ist, verwandeln.

Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die ganze Menge der Talkerde. Man macht sie zuerst durch Chlorwasserstoffsäure sauer, um das überschüssig zugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören, und digerirt die Flüssigkeit längere Zeit bei gelinder Hitze so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Dann filtrirt man die Flüssigkeit, aus der sich fein zertheilter Schwefel abgeschieden hat, und bestimmt die Talkerde in derselben quantitativ. Man fällt sie entweder durch kohlensaures Alkali, oder besser, man verwandelt sie in schwefelsaure Talkerde.

Oft auch werden Talkerde und Manganoxydul gemeinschaftlich durch kohlensaures Kali niedergeschlagen, dann in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und auf die Weise getrennt, wie es so eben beschrieben worden ist.

Eine andere Methode, Manganoxydul von Talkerde zu trennen, hat Stromeyer (Poggendorff's Annalen, Bd. XI. S. 169.) angegeben. Man leitet durch die Flüssigkeit, welche beide Substanzen aufgelöst enthält, einen Strom von Chlorgas. Die Auflösung der Substanzen ist gewöhnlich durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt worden. In der Kälte bildet sich darin durch hineingeleitetes Chlorgas Manganchlorid. Durch eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali wird aus dieser Auflösung Manganoxyd gefällt, während die Talkerde dadurch nicht niedergeschlagen wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann dieselbe durch Abdampfung bis zur Trockniſs bei starker Hitze erhalten werden. Stromeyer schreibt zur Fällung der Talkerde eine Auflösung von phosphorsaurem Natron, zu welcher Ammoniak hinzugesetzt worden ist, vor. — Statt des Chlorgases kann man sich, wenn

nur kleine Mengen von Manganoxydul von der Talkerde zu trennen sind, des Chlorwassers, oder bei gröfseren Mengen auch mit Vortheil des Broms bedienen.

Trennung des Manganoxyduls von der Kalkerde. — Die Trennung des Manganoxyduls von der Kalkerde kann auf mehrere Arten geschehen. Ist nur sehr wenig Manganoxydul von sehr vieler Kalkerde zu trennen, so setzt man zu der mit Wasser ziemlich verdünnten Auflösung eine hinlängliche Menge von Chlorwasserstoff-Ammoniak, so dafs, wenn sie nun mit Ammoniak etwas übersättigt wird, kein Niederschlag entsteht. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Man fällt die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak, und erwärmt darauf das Ganze, um die oxalsaure Kalkerde recht bald filtriren zu können; denn geschieht dies nach längerer Zeit, so wird sie dadurch, dafs in der ammoniakalischen Flüssigkeit das Manganoxydul sich höher oxydirt und sich ausscheidet, mit etwas Manganoxyd verunreinigt. — Aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wird nun das Manganoxydul gefällt; man kann dasselbe auch in schwefelsaures Manganoxydul verwandeln.

Die eben beschriebene Methode ist indessen nicht anwendbar, wenn viel Manganoxydul von Kalkerde getrennt werden soll. Denn in diesem Falle ist nicht nur die Verunreinigung der oxalsauren Kalkerde mit Manganoxyd weit schwieriger zu verhindern, sondern es kann sich in der That mit der oxalsauren Kalkerde etwas oxalsaures Manganoxydul niederschlagen, besonders wenn die Flüssigkeit nicht sehr verdünnt ist.

In diesem Falle mufs man daher auf eine andere Weise verfahren. Man setzt zu der Flüssigkeit so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak, dafs durch hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Dieser Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak ist nicht nothwendig, wenn die Auflösung sauer ist, weil durch Uebersättigung der

Flüssigkeit mit Ammoniak genug eines Ammoniaksalzes entsteht. Man fällt darauf das Manganoxydul durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmangan, filtrirt aber das Schwefelmangan sehr bald, nachdem es sich etwas gesetzt hat, und bedeckt sorgfältig den Trichter und das Glas mit Glasplatten, um so viel wie möglich den Zutritt der atmosphärischen Luft zu verhindern, damit das Schwefelmangan nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt werde. Am besten ist es, die Flüssigkeit in einer Flasche, die mit einem Korke verschlossen werden kann, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu versetzen, damit man nachher das Schwefelmangan sich gut absetzen lassen kann, ohne dafs ein Zutritt von atmosphärischer Luft statt findet. Wenn nun das Schwefelmangan mit Wasser, zu dem man etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt hat, hinter einander ausgesüfst worden ist, wird es mit Chlorwasserstoffsäure auf die Weise behandelt, wie es oben angegeben worden ist.

Zu der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit setzt man so lange Chlorwasserstoffsäure, bis sie sauer geworden ist, um das überschüssig hinzugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören, und erwärmt sie so lange gelinde, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; es scheiden sich dabei immer Spuren von Schwefel aus, die durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt werden. Darauf übersättigt man die Auflösung etwas mit Ammoniak, und fällt durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde.

Diese Methode ist der ersteren um so mehr vorzuziehen, da nach Turner oxalsaure Kalkerde in einer Auflösung, die viel von einem Manganoxydulsalz enthält, etwas auflöslich sein soll.

Man kann sich auch mit vielem Vortheile zur Scheidung des Manganoxyduls von der Kalkerde des Chlorgases oder des Broms bedienen. Nachdem in der chlorwasserstoffsauren Auflösung beider Basen das Mangan in

Chlorid oder Bromid verwandelt worden ist, bringt man die Flüssigkeit in eine Flasche, welche verkorkt werden kann. In derselben fällt man vermittelst eines kleinen Ueberschusses von verdünntem Ammoniak das Manganoxyd, verschliefst die Flasche gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft, und läfst das Oxyd sich vollständig absondern. Man trennt darauf die klare Flüssigkeit, süfst das Manganoxyd sehr schnell aus, damit es nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, und fällt aus der filtrirten Flüssigkeit die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak.

Enthält eine ausgeschiedene oxalsaure Kalkerde etwas oxalsaures Manganoxydul, so mufs sie nach dem Glühen mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt werden, welche die kohlensaure Kalkerde leicht auflöst, das entstandene Manganoxyd-Oxydul aber ungelöst zurückläfst.

Trennung des Manganoxyduls von der Thonerde, Talkerde und Kalkerde. — Sollen Thonerde, Talkerde und Kalkerde von Manganoxydul getrennt werden, so ist der Gang der Untersuchung verschieden, je nachdem die Menge des Manganoxyduls geringer oder bedeutender ist. Im erstern Falle wird die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt, was nicht nothwendig ist, wenn sie freie Säure enthält; darauf wird mit Ammoniak die Thonerde niedergeschlagen, mit welcher zugleich immer geringe Mengen von Talkerde und Manganoxydul niederfallen. Während des Filtrirens wird die Thonerde so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird darauf die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Die Thonerde wird dann, um von ihr die geringe Mengen von Manganoxydul und Talkerde zu trennen, mit Kali auf die Weise behandelt, wie es oben, S. 45., angegeben ist; die kleinen Mengen von

Manganoxydul und Talkerde werden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit der Flüssigkeit vermischt, die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt wurde. Man trennt darauf das Manganoxydul von der Talkerde auf die Weise, wie es oben gezeigt worden ist.

Ist hingegen die Menge des Manganoxyduls gröfser, so wird, nachdem die Thonerde mit Spuren von Talkerde und Manganoxydul durch Ammoniak gefällt worden ist, aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak Schwefelmangan gefällt. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und so lange erwärmt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; darauf filtrirt man sie, übersättigt sie mit Ammoniak, und fällt aus ihr durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Man löst darauf das Schwefelmangan in Chlorwasserstoffsäure auf. Man kann dann die Auflösung des Schwefelmangans in Chlorwasserstoffsäure, die chlorwasserstoffsaure Auflösung der Spuren von Manganoxydul und Talkerde, die mit der Thonerde zugleich gefällt und von ihr durch Kali getrennt worden sind, und die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit mit einander vermischen, und hierauf die Talkerde von dem Manganoxydul trennen. Besser ist es indessen, aus der Auflösung des Schwefelmangans das Manganoxydul, und aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit die Talkerde allein zu fällen, und dann die Spuren von Talkerde und Manganoxydul, die mit der Thonerde gefällt worden sind, ebenfalls allein zu analysiren und quantitativ zu bestimmen.

T r e n n u n g des M a n g a n o x y d u l s von der S t r o n t i a n e r d e. — Von der Strontianerde kann man das Manganoxydul auf folgende Weise trennen: Man setzt zu der Auflösung beider so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak, dafs durch hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag entsteht; ist die Auflösung sauer, so braucht

man nicht Chlorwasserstoff-Ammoniak, sondern nur Ammoniak hinzuzusetzen. Darauf fällt man das Manganoxydul als Schwefelmangan. Beim Filtriren desselben mufs man den Zutritt der atmosphärischen Luft vermeiden, damit keine kohlensaure Strontianerde sich bilde. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit macht man nun sauer, filtrirt sie vom ausgeschiedenen Schwefel, und scheidet aus ihr die Strontianerde. Diese Methode ist der vorzuziehen, nach welcher die Strontianerde durch Schwefelsäure gefällt wird, weil die schwefelsaure Strontianerde nicht vollkommen unlöslich im Wasser ist.

Trennung des Manganoxyduls von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man das Manganoxydul durch Schwefelsäure so, wie man die Talkerde von der Baryterde trennt. Die Baryterde ist, nach Turner's Versuchen (Poggendorff's Annal., Bd. XIV. S. 218.), fast in allen Manganerzen enthalten.

Trennung des Manganoxyduls von den Alkalien. — Die Trennung des Manganoxyduls von den feuerbeständigen Alkalien ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden. Aus der ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit fällt man das Manganoxydul als Schwefelmangan. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit macht man sauer, erwärmt und filtrirt sie, und bestimmt in der filtrirten Flüssigkeit die Alkalien so, wie es früher angegeben worden ist.

XV. Eisen.

Bestimmung des Eisens, des Eisenoxyduls, des Eisenoxyds und des Eisenoxyd-Oxyduls. — Man bestimmt die Quantität des Eisens, es mag nun in der zu untersuchenden Substanz als regulinisches Eisen, oder als Oxydul, Oxyd, oder Oxyd-Oxydul enthalten sein, nur als Eisenoxyd. Enthält eine Verbindung regulinisches Eisen, Oxydul, oder Oxyd-Oxydul, so wird

sie in Salpetersäure oder Königswasser aufgelöst; in der Auflösung ist dann das Eisen als Oxyd enthalten. Enthält eine Flüssigkeit Oxydul oder Oxyd-Oxydul, so erwärmt man sie, nachdem man etwas Salpetersäure hinzugesetzt hat, um Oxyd hervorzubringen. Ist die Auflösung sehr verdünnt, so geschieht die vollständige Oxydation vermittelst Salpetersäure oft nicht eher, als bis die Flüssigkeit beinahe bis zum Kochen erhitzt worden ist, oder wenn man, ohne Salpetersäure hinzuzusetzen, Chlorgas durch die Flüssigkeit leitet, oder eine hinreichende Menge Brom hinzusetzt, was indessen nicht so gut ist, wie die Oxydation durch Salpetersäure. Ist die Menge des Oxyduls ziemlich bedeutend, so wird die Flüssigkeit, nach Hinzusetzung der Salpetersäure und nach gehöriger Erwärmung, schwarz und fast undurchsichtig, ohne einen Niederschlag abzusetzen; sie hellt sich aber bald darauf auf, und nun kann man überzeugt sein, daſs alles Oxydul vollständig in Oxyd verwandelt worden ist. Die schwarze Farbe der Flüssigkeit rührt von Stickstoffoxyd her, das durch Zersetzung der Salpetersäure erzeugt und von noch unzersetzter Oxydulauflösung aufgelöst wird.

Hat man in einer Flüssigkeit Eisenoxyd allein niederzuschlagen, so geschieht dies durch Ammoniak. Das Eisenoxyd wird dadurch vollständig gefällt, der Niederschlag ist rothbraun, sehr voluminös und schwindet schon beim Aussüſsen, wie der der Thonerde, auf dem Filtrum etwas zusammen; beim Trocknen indeſs schwindet er auſserordentlich, und nach dem Glühen bildet er eine harte, glasige, schwarzbraune Masse. Erwärmt man die Flüssigkeit nach der Fällung, so wird der Niederschlag etwas dichter und dunkler. Nach dem Trocknen wird er geglüht, wobei er oft decrepitirt, weshalb man beim anfangenden Glühen vorsichtig sein muſs. Das Oxyd verliert durch's Glühen über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge keinen Sauerstoff, und selbst das Filtrum kann mit dem Eisenoxyde geglüht werden, ohne daſs dadurch etwas re-

ducirt wird, wenn der gehörige Luftstrom angebracht wird. Beim Glühen des Eisenoxyds bemerkt man manchmal, aber nicht immer, eine Feuererscheinung.

Aus dem Gewichte des Oxyds berechnet man die Menge des Metalles, des Oxyduls, oder des Oxyd-Oxyduls, wenn das Eisen als solches in der analysirten Substanz enthalten gewesen ist.

Das Eisenoxyd kann auch durch Kali vollständig gefällt werden; doch ist es dann schwer auszusüfsen, und enthält immer noch etwas Kali, wodurch man bei der Analyse einen geringen Ueberschufs an Eisenoxyd erhalten kann. Ist daher Eisenoxyd durch Kali niedergeschlagen worden, so mufs man es noch feucht wieder in Chlorwasserstoffsäure auflösen und von Neuem durch Ammoniak fällen. — Auch vom kohlensauren Kali und kohlensauren Ammoniak wird das Eisenoxyd vollständig gefällt, wenn die Eisenoxydauflösung neutral ist; enthält sie Säure, so bleibt durch das sich bildende zweifach kohlensaure Alkali eine sehr geringe Spur von Eisenoxyd aufgelöst, das sich erst vollständig niederschlägt, wenn die Flüssigkeit einige Zeit hindurch erwärmt worden ist.

In sehr vielen Fällen schlägt man das Eisenoxyd als Schwefeleisen nieder, um es dadurch von andern Substanzen zu trennen. Die Flüssigkeit wird zu dem Ende, wenn sie sauer ist, mit Ammoniak neutralisirt, das auch in einem kleinen Ueberschusse hinzugesetzt werden kann, wodurch zwar ein Niederschlag von Eisenoxyd entsteht, dessen Entstehung indessen nicht nachtheilig ist. Nun setzt man Schwefelwasserstoff-Ammoniak so lange hinzu, bis alles Eisenoxyd sich in Schwefeleisen verwandelt hat, das als ein voluminöser, schwarzer Niederschlag sich sehr langsam senkt. Wenn die darüberstehende Flüssigkeit nur gelblich vom überschüssig hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniak ist, filtrirt man das Schwefeleisen hinter einander, und süfst es mit Wasser aus, zu dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt worden ist.

Oft bleibt, nachdem sich das Schwefeleisen gesenkt hat, die Flüssigkeit noch grün gefärbt. Dies ist besonders der Fall, wenn in der Flüssigkeit organische Substanzen, wie z. B. Weinsteinsäure, enthalten sind. Diese Färbung rührt von fein zertheiltem Schwefeleisen her, das in der Flüssigkeit suspendirt ist, und sich oft nach langer Zeit nicht absetzt. Filtrirt man sie, so läuft sie grün gefärbt durch's Filtrum. Man braucht aber nur in diesem Falle die grün gefärbte Flüssigkeit vor dem Filtriren längere Zeit, geschützt gegen den Zutritt der Luft, auf der Kapelle gelinde zu erwärmen; es setzt sich dann das Schwefeleisen vollständig ab, und die Flüssigkeit ist nun gelblich gefärbt.

Das filtrirte Schwefeleisen oxydirt sich sehr bald auf dem Filtrum, und seine Oberfläche nimmt nach kurzer Zeit eine blasse braunröthliche Farbe an, die sich nach und nach der ganzen Masse mittheilt. Wegen dieser schnellen Oxydation ist es nicht möglich, aus dem Gewichte des Schwefeleisens die Menge des Eisenoxyds zu berechnen, sondern man mufs es in Eisenoxyd verwandeln. Man behandelt es daher ungefähr so, wie das gefällte Schwefelmangan. Das noch feuchte Schwefeleisen wird mit dem Filtrum in ein Becherglas gesetzt und mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, wodurch es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas leicht auflöst; man erwärmt Alles so lange gelinde, bis sich der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verloren hat. Man filtrirt alsdann die Flüssigkeit, süfst das Filtrum gut aus, setzt zu der filtrirten Flüssigkeit Salpetersäure und erwärmt sie. Das Eisen, welches als Eisenoxydul in der Flüssigkeit enthalten war, wird durch die Salpetersäure in Oxyd verwandelt und darauf durch Ammoniak gefällt.

Man mufs das Schwefeleisen mit dem Filtrum nicht sogleich mit Königswasser behandeln, in der Absicht, das Eisen des Schwefeleisens in Eisenoxyd zu verwandeln. Durch Einwirkung des Königswassers auf das Papier er-

zeugen sich nämlich organische Substanzen, durch welche die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak ganz oder zum Theil verhindert werden könnte.

Fällt man Schwefeleisen, so ist es übrigens gleichgültig, auf welcher Oxydationsstufe das Eisen in der Flüssigkeit sich befindet. Eisenoxydul wird mit denselben Erscheinungen vom Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt, wie Eisenoxyd.

Wenn man das erhaltene Schwefeleisen stark glüht, und den Zutritt der Luft nicht ganz hemmt, sondern denselben beim Glühen so viel wie möglich befördert, so kann es dadurch schon vollständig in Eisenoxyd verwandelt werden. Hierzu gehört indessen oft eine Hitze, die durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nicht gut hervorgebracht werden kann. Es ist dies indessen leicht zu bewirken, wenn man das Schwefeleisen mit dem Filtrum in eine kleine tarirte Platinschale, oder in einen Platintiegel legt, und diesen dann in der Muffel eines kleinen Probierofens glüht. — Hat man indessen kleine Mengen von Schwefeleisen erhalten, so braucht man diese nur im Platintiegel beim Zutritt der Luft zu glühen, um sie vollständig in Eisenoxyd zu verwandeln.

Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul. — Die Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul geschieht auf folgende Weise: Sind beide in einer Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, aufgelöst, so setzt man, besonders wenn die Menge des Manganoxyduls im Vergleich mit der des Eisenoxyds sehr grofs ist, Chlorwasserstoff-Ammoniak zu der Auflösung, und fängt dann an, dieselbe sehr genau durch Ammoniak zu sättigen. Ist die Flüssigkeit sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig, weil durch die Sättigung mit Ammoniak genug von einem ammoniakalischen Salze entsteht. Das Sättigen mit Ammoniak ist schwer, und besonders unangenehm, wenn die Menge des Manganoxyduls bedeutend ist. Wenn die Flüssigkeit dem

Neutralisationspunkt ziemlich nahe ist, mufs man mit dem Zusetzen des Ammoniaks behutsam sein; man bedient sich dann besser eines sehr mit Wasser verdünnten Ammoniaks, und setzt dieses so lange tropfenweise zu der Flüssigkeit, bis die Farbe derselben tief dunkelroth geworden ist, oder bis eine Quantität Eisenoxyd gefällt und beim Umrühren nicht wieder aufgelöst wird. Die über der kleinen Menge des gefällten Eisenoxyds befindliche Flüssigkeit mufs indessen auch eine tiefrothe Farbe haben und die gröfste Menge des Eisenoxyds noch aufgelöst enthalten. Hat man durch einen gröfseren unvorsichtigen Zusatz von Ammoniak alles Eisenoxyd niedergeschlagen, so setzt man wieder mit vielem Wasser verdünnte Chlorwasserstoffsäure tropfenweise hinzu, um die gröfste Menge des Eisenoxyds wieder aufzulösen.

Darauf fügt man die Auflösung eines neutralen bernsteinsauren alkalischen Salzes hinzu, wodurch ein starker zimmetbrauner Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd entsteht, der weit voluminöser ist, als das durch Ammoniak gefällte Eisenoxyd. Die Farbe des Niederschlages ist jedoch nicht deutlich zimmetbraun, wenn das Eisenoxyd zum Theil schon durch das Ammoniak gefällt worden ist. Alle diese Vorsichtsmaafsregeln sind nothwendig, um keine Spur des Mangans mit zu fällen. Wenn vor dem Zusatze des bernsteinsauren Alkali's etwas Eisenoxyd gefällt, der gröfste Theil desselben aber noch aufgelöst ist und der Flüssigkeit eine rothe Farbe mittheilt, so kann man sicher sein, dafs keine Spur von Manganoxydul mit dem Eisenoxyde niedergeschlagen ist. War die Flüssigkeit vor dem Zusatze des bernsteinsauren Salzes nicht gehörig durch Ammoniak gesättigt, so können nachher Spuren von bernsteinsaurem Eisenoxyd aufgelöst bleiben.

Wenn aus der Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes das Eisenoxyd als bernsteinsaures gefällt werden soll, so kann natürlich das neutrale bernsteinsaure Al-

kali gleich zu der Eisenoxydauflösung gesetzt werden. Besser ist es jedoch, zu der Eisenoxydauflösung eine sehr kleine Menge von Ammoniak hinzuzufügen, ehe man das bernsteinsaure Alkali hinzusetzt. Man filtrirt nach dem vollständigen Erkalten das bernsteinsaure Eisenoxyd und süfst es durch kaltes Wasser aus; denn warmes Wasser zersetzt es oft und löst saures bernsteinsaures Eisenoxyd auf. — Auch kaltes Wasser löst manchmal beim Auswaschen etwas des bernsteinsauren Eisenoxyds auf, doch nur dann, wenn die Auflösung, aus welcher es gefällt wurde, ein wenig sauer war. Es ist gut, das Ganze etwas zu erwärmen, doch mufs man es vor dem Filtriren ganz erkalten lassen.

Man kann sich zu dieser Fällung des krystallisirten bernsteinsauren Natrons bedienen, das man immer neutral erhalten kann; gewöhnlich wendet man indessen neutrales bernsteinsaures Ammoniak an, und in sehr vielen Fällen darf man nur dieses anwenden. Des krystallisirten bernsteinsauren Ammoniaks mufs man sich aber nicht bedienen, weil dies sauer ist; man mufs hierzu verdünntes Ammoniak mit Bernsteinsäure sättigen.

Wenn das bernsteinsaure Eisenoxyd ausgesüfst und getrocknet worden ist, wird es geglüht. Beim Glühen im Platintiegel mufs man sorgfältig durch einen an den Tiegel gelegten kalten Körper einen Luftstrom unterhalten, damit durch die Kohle der Bernsteinsäure nicht etwas Eisenoxyd reducirt werde. Bei kleinen Mengen von bernsteinsaurem Eisenoxyd ist es leicht zu verhindern, dafs während des Glühens keine Spur von Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt werde; bei grofsen Quantitäten ist es etwas schwerer. Man kann indessen nach dem Aussüfsen des bernsteinsauren Eisenoxyds den gröfsten Theil der Bernsteinsäure aus ihm dadurch entfernen, dafs man es auf dem Filtrum mit verdünntem Ammoniak übergiefst; dieses zieht Bernsteinsäure aus, wodurch das Volumen

lumen des Niederschlags geringer, und die Farbe desselben dunkler wird.

Aus der vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man nun das Manganoxydul. Man fällt es entweder durch kohlensaures Alkali als kohlensaures Manganoxydul, oder man verwandelt es in schwefelsaures Manganoxydul. Im letzteren Falle mufs natürlich das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak, und nicht durch bernsteinsaures Natron gefällt worden sein.

Diese Methode, Eisenoxyd von Manganoxydul zu trennen, hat keine Schwierigkeiten, wenn die Menge des Eisenoxyds sehr bedeutend ist. Bei geringeren Quantitäten desselben hält es schwer, die Flüssigkeit mit Ammoniak so zu neutralisiren, dafs der gröfste Theil des Eisenoxyds noch aufgelöst bleibt und nur ein geringer Theil desselben niedergeschlagen wird; denn ein Tropfen von hinzugesetztem sehr verdünnten Ammoniak kann oft die ganze geringe Menge des Eisenoxyds fällen. Die Schwierigkeiten wachsen noch bedeutend, wenn zugleich die Menge des Manganoxyduls sehr grofs ist; denn dann kann in der neutralisirten Flüssigkeit sich sehr leicht durch Oxydation an der Luft Manganoxyd bilden und sich mit dem Eisenoxyd niederschlagen. Ist daher nur eine kleine Menge von Eisenoxyd von einer sehr bedeutenden Menge Manganoxydul zu trennen, so verfährt man am besten so: Man setzt zu der Auflösung Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fällt darauf durch Ammoniak das Eisenoxyd. Ist die Flüssigkeit sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Man vermeidet hierbei einen Ueberschufs an Ammoniak, und filtrirt das gefällte Eisenoxyd so schnell wie möglich, um einer Oxydation des Manganoxyduls zuvorzukommen. Das auf diese Weise gefällte Eisenoxyd ist noch manganhaltig. Man braucht es nur in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und es aus dieser Auflösung dann als bernsteinsaures Eisenoxyd zu

fällen, was sehr leicht geschehen kann, weil in der Auflösung nun viel Eisenoxyd und wenig Manganoxydul enthalten ist.

Statt der bernsteinsauren Alkalien kann man sich, nach Hisinger (*Afhandlingar i Fisik, T. III. p.* 152.), eben so gut der benzoësauren bedienen, wodurch das Eisenoxyd eben so vollständig gefällt wird; man hat dabei dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, wie bei der Fällung des bernsteinsauren Eisenoxyds. Früher, als die Benzoësäure wohlfeiler als die Bernsteinsäure war, hätte man sich jener mit Vortheil zur Fällung des Eisenoxyds bedienen können; doch jetzt findet im Preise beider Säuren das Umgekehrte statt. Uebrigens ist der Niederschlag des benzoësauren Eisenoxyds noch bedeutend voluminöser, als der des bernsteinsauren, und da die Benzoësäure weit mehr Kohle enthält, als die Bernsteinsäure, so mufs man beim Glühen des benzoësauren Eisenoxyds noch mehr befürchten, dafs etwas Oxyd reducirt werde. Man kann jedoch auf dieselbe Weise durch Ammoniak dem benzoësauren Eisenoxyd den gröfsten Theil der Säure, wie beim bernsteinsauren Eisenoxyd, entziehen.

Fuchs hat vorgeschlagen (Schweigger's Jahrbuch, Bd. LXII. S. 184.), das Eisenoxyd vom Manganoxydul vermittelst kohlensaurer Kalkerde zu trennen, welches aus Auflösungen keine Spur von Manganoxydul fällt, dahingegen vollständig das Eisenoxyd niederschlägt. Man löst beide Oxyde in Chlorwasserstoffsäure auf. War das Mangan als Oxyd mit dem Eisenoxyd verbunden, so wird es bei der Auflösung, wenn dieselbe in der Wärme geschieht, in Manganchlorür verwandelt. War das Eisen als Oxydul vorhanden, so geschieht die Auflösung in Königswasser, um es in Oxyd zu verwandeln. Man sucht bei diesen Auflösungen einen grofsen Ueberschufs von Säure zu vermeiden. In die Auflösung wird, nachdem sie erwärmt worden ist, kohlensaure Kalkerde allmählig in Pulverform eingetragen. Es ist am besten, sich dazu

einer kohlensauren Kalkerde zu bedienen, welche aus einer Auflösung von reinem Chlorcalcium durch kohlensaures Ammoniak gefällt worden ist.

Man fährt so lange mit dem Zusatze des Fällungsmittels unter Umschütteln der Flüssigkeit fort, bis keine Luftblasen sich mehr entwickeln, und ein Ueberschufs von kohlensaurer Kalkerde hinzugefügt worden ist. Eine Hauptbedingung hierbei ist, alles Erwärmen zu vermeiden. Das Eisenoxyd scheidet sich mit diesem Ueberschufs als ein hellbraunes Pulver ab. Man läfst es sich absetzen, filtrirt es, und süfst es mit heifsem Wasser aus. Man übergiefst es darauf mit dem Filtrum mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die Auflösung, und fällt aus ihr das Eisenoxyd durch Ammoniak. Der Niederschlag mufs indessen sorgfältig gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft filtrirt werden, damit er nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde (S. 48.).

Nachdem das Eisenoxyd durch kohlensaure Kalkerde abgeschieden worden ist, wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit das aufgelöste Manganoxydul gefällt, was am besten wohl in einer Flasche, welche verkorkt werden kann, vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak geschieht, um es frei von der Kalkerde zu erhalten, welche in der Flüssigkeit aufgelöst worden ist (S. 71.).

Diese Trennung würde indessen wohl nur in seltenen Fällen anzuwenden, und der vermittelst bernsteinsauren Ammoniaks vorzuziehen sein. Man kann indessen bei dieser Scheidung statt der kohlensauren Kalkerde sich der kohlensauren Baryterde bedienen, wie dies auch Fuchs zuerst vorgeschlagen hat, und diese hat weit gröfsere Vortheile, weil sie leichter als die Kalkerde, vermittelst Schwefelsäure, entfernt werden kann. — Man wendet die kohlensaure Baryterde eben so an, wie die kohlensaure Kalkerde; rührt die Flüssigkeit gut mit dem Ueberschusse der kohlensauren Baryterde um, und filtrirt nach nicht zu langer Zeit. Ein Erwärmen mufs man sorgfältig vermeiden. Es schei-

det sich das Eisenoxyd mit dem Ueberschusse der kohlensauren Baryterde aus, und das Manganoxydul bleibt aufgelöst. Nach dem Filtriren behandelt man das Filtrum mit Chlorwasserstoffsäure, und nach vollständiger Auflösung des Niederschlags fällt man durch verdünnte Schwefelsäure die Baryterde, erwärmt die Flüssigkeit, und nach Abscheidung der schwefelsauren Baryterde schlägt man das Eisenoxyd durch Ammoniak nieder. — Vom Manganoxydul ist bei gehöriger Vorsicht nichts gefällt worden. Die Flüssigkeit wird ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, um die aufgelöste Baryterde zu fällen, und nach Abscheidung der schwefelsauren Baryterde fällt man das Manganoxydul.

Bei diesen Trennungen ist es nothwendig, dafs in der Auflösung, welche das Eisenoxyd und das Manganoxydul enthält, keine Schwefelsäure vorhanden sei. Eben so wenig darf auch Phosphorsäure oder Arseniksäure zugegen sein.

Es giebt Fälle, wo diese Trennung durch kohlensaure Baryterde der vermittelst bernsteinsauren Ammoniaks vorzuziehen ist; aber in den meisten Fällen ist letztere weit weniger weitläuftig, und deshalb vorzugsweise anzuwenden.

Herschel, der sich dieser oder einer ähnlichen Methode zur Trennung des Eisenoxyds von mehreren andern Oxyden schon seit längerer Zeit bedient hat (*Annales de Chimie et de Physique*, *T. XLIX. pag.* 306.), vermeidet hierbei die kohlensaure Kalkerde und kohlensaure Baryterde, und bedient sich einer Methode, welche sich darauf gründet, dafs das Eisenoxyd in Eisenoxydsalzen, wenn sie neutral oder etwas basisch sind, aus Auflösungen derselben durch Kochen gefällt wird, während andere Oxyde, wie z. B. Manganoxydul, dabei aufgelöst bleiben. Die Auflösung wird in der Kälte mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak genau oder selbst so gesättigt, dafs schon ein geringer Niederschlag von

Eisenoxyd sich zu zeigen anfängt. Man kocht sie alsdann, wodurch das Eisenoxyd gefällt wird, während das Manganoxydul aufgelöst bleibt.

Trennung des Eisenoxyduls vom Manganoxydul. — Diese geschieht, nachdem man das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt hat, nach den so eben beschriebenen Methoden. Die Oxydation des Eisenoxyduls geschieht in der Wärme durch Königswasser, durch welches das Manganoxydul nicht höher oxydirt wird.

Trennung des Eisenoxyds von der Zirconerde. — Von der Zirconerde trennt man das Eisenoxyd auf folgende Weise: Zu der verdünnten Auflösung beider setzt man eine Auflösung von Weinsteinsäure. Diese hat die Eigenschaft, dafs sie in sehr vielen Auflösungen von Metalloxyden und Erdarten die Fällbarkeit derselben durch Alkalien verhindert; hierzu gehört das Eisenoxyd sowohl wie die Zirconerde. Hat man daher zu der Auflösung beider eine hinreichende Menge von Weinsteinsäure gesetzt, so entsteht durch im Ueberschusse hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag. Man setzt darauf so lange Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, bis kein schwarzer Niederschlag mehr entsteht. Das Eisenoxyd wird hierdurch als Schwefeleisen gefällt, die Zirconerde indessen wird nicht verändert. Wenn der Niederschlag sich vollständig gesenkt hat, und die überstehende Flüssigkeit nur gelblich gefärbt ist, filtrirt man ihn hinter einander; bleibt hingegen die Flüssigkeit grünlich, so digerirt man vorher das Ganze bei sehr gelinder Hitze und beim Ausschlufs der Luft so lange, bis die Flüssigkeit gelblich geworden ist. Man süfst das Schwefeleisen sehr bald vollständig mit Wasser aus, das mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak vermischt ist, und verwandelt es in Eisenoxyd auf die Weise, wie es oben gezeigt worden ist (S. 77.).

Die vom Schwefeleisen abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse in

einem tarirten Platintiegel so lange beim Zutritt der Luft geglüht, bis sie weiſs geworden ist. Dies ist indessen etwas schwer zu bewirken, wenn die Menge der trocknen Masse ziemlich bedeutend ist, weil die Kohle der Weinsteinsäure schwer vollständig verbrennt. Das Verbrennen derselben geschieht indessen sehr leicht, wenn man die trockne Masse in eine kleine tarirte Platinschale legt, und diese in die Muffel eines kleinen erhitzten Probierofens setzt. Man wägt darauf die erhaltene Zirconerde. Ist die Weinsteinsäure mit feuerbeständigen Bestandtheilen verunreinigt, enthält sie z. B. Kalkerde, so findet sich dieselbe, nach dem Versuche, bei der Zirconerde.

Berthier (*Annales de Chimie et de Physique, T. L. p.* 367.) hat eine andere Methode vorgeschlagen, um die Zirconerde in ihrer Auflösung von den Oxyden des Eisens zu trennen. Man sättigt die Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoffgas, welches man durch dieselbe hindurchleitet, und setzt darauf zu derselben Ammoniak im Ueberschusse, wodurch die Zirconerde gemeinschaftlich mit dem gebildeten Schwefeleisen gefällt wird. Man läſst den Niederschlag sich beim Ausschluſs der Luft setzen, gieſst so viel wie möglich von der über demselben stehenden Flüssigkeit ab, welche Schwefelwasserstoff-Ammoniak enthält, und setzt unmittelbar darauf so viel von einer Auflösung der schweflichten Säure im Wasser zu dem Niederschlag, bis dieselbe durch den Geruch zu erkennen ist. Das Schwefeleisen wird dadurch in unterschweflichtsaures Eisenoxydul verwandelt, und als solches aufgelöst, während die Zirconerde ungelöst und von weiſser Farbe zurückbleibt. Man filtrirt dieselbe, süſst sie aus und bestimmt ihr Gewicht. Aus der von ihr abfiltrirten Flüssigkeit wird, nachdem sie durch Salpetersäure oxydirt worden ist, das Eisen als Eisenoxyd bestimmt.

Sollte durch die überschüssig hinzugesetzte schwef-

lichte Säure eine Spur von Zirconerde aufgelöst worden sein, so wird diese vollständig geschieden, wenn die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt wird.

Trennung des Eisenoxyds von den Ceroxyden. — Von den Ceroxyden trennt man das Eisenoxyd vermittelst schwefelsauren Kali's auf dieselbe Weise, wie man die Yttererde von denselben trennt (S. 59.).

Trennung des Eisenoxyds von der Yttererde. — Von der Yttererde kann das Eisenoxyd auf dieselbe Weise getrennt werden, wie die Zirconerde von demselben geschieden wird. Man hat indessen gewöhnlich die Yttererde von dem Eisenoxyd auf die Weise getrennt, dafs man die Auflösung beider mit Ammoniak genau sättigte, darauf das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak fällte, und aus der vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit die Yttererde durch mehr hinzugefügtes Ammoniak niederschlug. Hierbei ist indessen zu bemerken, dafs die Auflösung verdünnt sein mufs, dafs nach der Fällung des Eisenoxyds durch bernsteinsaures Ammoniak das Ganze erwärmt werden, und der Eisenoxydniederschlag sogleich nach dem Erkalten filtrirt werden mufs. Denn auch die bernsteinsaure Yttererde ist schwerlöslich; sie fällt indessen selbst in concentrirten Auflösungen nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit nieder. Ist sie indessen einmal gefällt worden, so löst sie sich schwer in kaltem, doch leichter in warmem Wasser.

Trennung des Eisenoxyds von der Thorerde. — Diese Trennung geschieht vermittelst schwefelsauren Kali's, durch welches die Thorerde auf die Weise gefällt wird, wie es oben, S. 56., gezeigt wurde.

Trennung des Eisenoxyds von der Beryllerde und der Thonerde. — Von der Beryllerde und Thonerde trennt man das Eisenoxyd durch Kali. Die Auflösung wird bis zu einem etwas geringen Volumen abgedampft, dann in einer Porcellanschale, oder besser in

einer Platinschale, mit einer Auflösung von reinem Kali vermischt, erwärmt oder gelinde gekocht. Es wird hierdurch zuerst Alles gefällt, aber durch eine hinreichende Menge von Kali wird die Thonerde und Beryllerde wieder aufgelöst. In dem Grade, wie diese beiden sich auflösen, wird das Unaufgelöste, das zuletzt aus Eisenoxyd allein besteht, dunkelbrauner. Man filtrirt nun, süfst das Eisenoxyd aus, und schlägt aus der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit die Thonerde oder Beryllerde nieder, indem man dieselbe erst mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und dann durch kohlensaures Ammoniak die Thonerde, und die Beryllerde durch reines Ammoniak fällt. Sind beide Erdarten zugleich darin enthalten, so trennt man sie auf die Weise, wie es S. 53. angegeben worden ist. Das Eisenoxyd wird, bei einer genauen Analyse, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch Ammoniak gefällt.

Diese Methode hat nur das Unangenehme, dafs ein nicht sehr Geübter nicht wissen kann, ob die gehörige Menge des Kali's zu der Flüssigkeit gesetzt ist, in welcher Eisenoxyd mit Thonerde oder Beryllerde enthalten ist; denn die dunkelbraune Farbe des unaufgelösten Eisenoxyds kann täuschen. Erst wenn man die im Kali aufgelöste Thonerde oder Beryllerde vom ungelösten Eisenoxyd abfiltrirt hat, kann man sich dadurch überzeugen, dafs eine hinreichende Menge Kali angewandt worden ist, wenn man zu der alkalischen Flüssigkeit einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure setzt. Entsteht dadurch eine kleine Wolke von ausgeschiedener Thonerde oder Beryllerde, die aber beim Umrühren wieder verschwindet, so ist ein Uebermaafs von Kali vorhanden gewesen. Wenn indessen die Menge der Thonerde oder der Beryllerde, die mit dem Eisenoxyd verbunden war, sehr gering ist, so kann auch diese Probe nicht mit Sicherheit angewandt werden.

T r e n n u n g d e s E i s e n o x y d s v o n d e r T a l k-

erde. — Die Talkerde wird vom Eisenoxyd beinahe auf dieselbe Weise, wie das Manganoxydul, von demselben geschieden. Man setzt zu der Auflösung der Talkerde und des Eisenoxyds zuerst Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fügt darauf Ammoniak im Uebermaaſse hinzu. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Durch das Ammoniak fällt mit dem Eisenoxyd immer eine kleine Menge von Talkerde nieder, selbst wenn die Menge des hinzugesetzten Chlorwasserstoff-Ammoniaks bedeutend gewesen ist. Der Niederschlag wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak genau gesättigt, und dann mit einem neutralen bernsteinsauren alkalischen Salze mit den Vorsichtsmaaſsregeln gefällt, die oben, S. 79., umständlich angegeben sind. Die vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, welche eine kleine Menge Talkerde enthält, wird zu der gemischt, die vom Eisenoxydniederschlage, der durch's Ammoniak entstanden war, abfiltrirt wurde, und welche die gröſste Menge der Talkerde enthält. Aus der Flüssigkeit, welche nun die ganze Menge der Talkerde enthält, schlägt man dieselbe nieder.

Nach Fuchs kann die Talkerde vom Eisenoxyd durch kohlensaure Kalkerde oder Baryterde wie das Manganoxydul von demselben getrennt werden (S. 82.).

Trennung des Eisenoxyds von der Kalkerde und der Strontianerde. — Von der Kalkerde und Strontianerde trennt man das Eisenoxyd durch Ammoniak, welches die beiden Erden nicht niederschlägt; diese werden alsdann vom gefällten Eisenoxyd abfiltrirt und aus der Flüssigkeit geschieden. Hierbei ist die Vorsicht zu beobachten, daſs der Niederschlag des Eisenoxyds sehr bald filtrirt und ausgesüſst, und während des Filtrirens so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt werden muſs, weil er sonst leicht kohlensaure Kalkerde oder Strontianerde enthalten kann. Man muſs übrigens nach dem Glühen und Wägen

des Eisenoxyds sich auf dieselbe Weise von der Gegenwart oder Abwesenheit der kohlensauren Erden überzeugen, wie dies bei der Thonerde, S. 49., gezeigt worden ist.

Trennung des Eisenoxyds von der Baryterde. — Von der Baryterde wird das Eisenoxyd durch Schwefelsäure getrennt, und aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt.

Trennung des Eisenoxyds von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man das Eisenoxyd durch Ammoniak. In der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit sind die Alkalien enthalten, die durch Abdampfen der Flüssigkeit und Glühen der trockenen Masse erhalten werden.

Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul, der Thonerde, Talkerde, Kalkerde und den Alkalien. — Wenn Eisenoxyd von mehreren der Substanzen, von denen im Vorhergehenden schon geredet worden ist, zu trennen ist, so kann der Gang der Untersuchung aus dem, was früher darüber gesagt worden ist, abgeleitet werden. Ist z. B. Eisenoxyd zu trennen von Manganoxydul, Thonerde, Talkerde, Kalkerde und von einem feuerbeständigen Alkali, so verfährt man folgendermaafsen: Man setzt zu der Auflösung eine hinreichende Menge Chlorwasserstoff-Ammoniak, was jedoch nicht nothwendig ist, wenn die Auflösung sehr sauer ist, und übersättigt sie dann mit reinem Ammoniak; der entstehende Niederschlag mufs sehr schnell filtrirt und dabei so viel wie möglich gegen den Zutritt der Luft geschützt werden. Aus der filtrirten Auflösung wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt. Durch das Ammoniak sind das Eisenoxyd und die Thonerde, so wie kleine Mengen von Talkerde und Manganoxydul, gefällt worden. Der Niederschlag wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei man einen Ueberschufs derselben vermeiden mufs, und mit Kaliauflösung gekocht. Es löst sich

dadurch die Thonerde auf, die aus der filtrirten alkalischen Auflösung auf die Weise niedergeschlagen wird, wie es oben, S. 46., angeführt ist. Das Kali hat das Eisenoxyd und die kleinen Mengen von Talkerde und Manganoxydul unaufgelöst zurückgelassen. Man löst diese in Chlorwasserstoffsäure auf, verdünnt die Auflösung mit Wasser, sättigt sie mit Ammoniak und fällt durch bernsteinsaures Ammoniak das Eisenoxyd. Die vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird mit der vermischt, die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist. Man schlägt daraus durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Manganoxydul als Schwefelmangan nieder, macht die davon abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer, um das überschüssig zugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören, erwärmt die Flüssigkeit, filtrirt sie, dampft sie bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockene Masse; man behandelt sie hierauf mit Schwefelsäure und dampft sie zur Trocknifs ab. Die bis zur Trocknifs abgedunstete Masse wird mit kohlensaurem Ammoniak geglüht, um das zweifach schwefelsaure Alkali in neutrales zu verwandeln, und dann gewogen. Man bestimmt nun das Gewicht der schwefelsauren Talkerde und des schwefelsauren Alkali's, und trennt dann beide auf die Weise, wie es oben, S. 38., angegeben worden ist.

Der Gang dieser Analyse erleidet eine Veränderung, wenn die Menge des Manganoxyduls sehr bedeutend ist. Dann wird die gröfste Menge desselben durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak niedergeschlagen, ehe man die Kalkerde durch Oxalsäure fällt, wie dies S. 71. erörtert worden ist.

Bestimmung der Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul, wenn diese zusammen vorkommen. — Diese Bestimmung ist mit Schwierigkeiten verbunden. Die Schwierigkeiten vermehren sich bedeutend, wenn viele andere Bestandtheile zugleich mit ihnen

vereinigt sind, und können, wenn die Substanz von Säuren nicht aufgelöst wird, oft gar nicht überwunden werden.

Hat man Verbindungen zu untersuchen, die bloſs aus Eisenoxyd und Eisenoxydul bestehen und in Säuren auflöslich sind, zu denen z. B. der in der Natur vorkommende Magneteisenstein und die Arten des Eisen-Hammerschlages gehören, welche entstehen, wenn Eisen an freier Luft bis zum Glühen erhitzt wird, so löst man eine gewogene Menge davon in Chlorwasserstoffsäure auf; zu der Auflösung setzt man Salpetersäure, und erhitzt sie damit, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln. Die Flüssigkeit verdünnt man darauf mit Wasser, und fällt aus ihr durch Ammoniak das Eisenoxyd, welches ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird. Aus dem Gewichte des erhaltenen Oxyds findet man, wie viel Sauerstoff die Substanz hat aufnehmen müssen, damit das in ihr enthaltene Eisenoxydul sich in Oxyd hat verwandeln können. Aus dieser Menge des Sauerstoffs berechnet man die Menge des Eisenoxyduls nach den Tabellen, welche am Ende dieses Theiles dem Werke hinzugefügt sind. Hat man die Menge des Eisenoxyduls gefunden, so ergiebt sich die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyds durch den Gewichtsunterschied zwischen der Menge der genommenen Substanz und der des durch Rechnung gefundenen Eisenoxyduls.

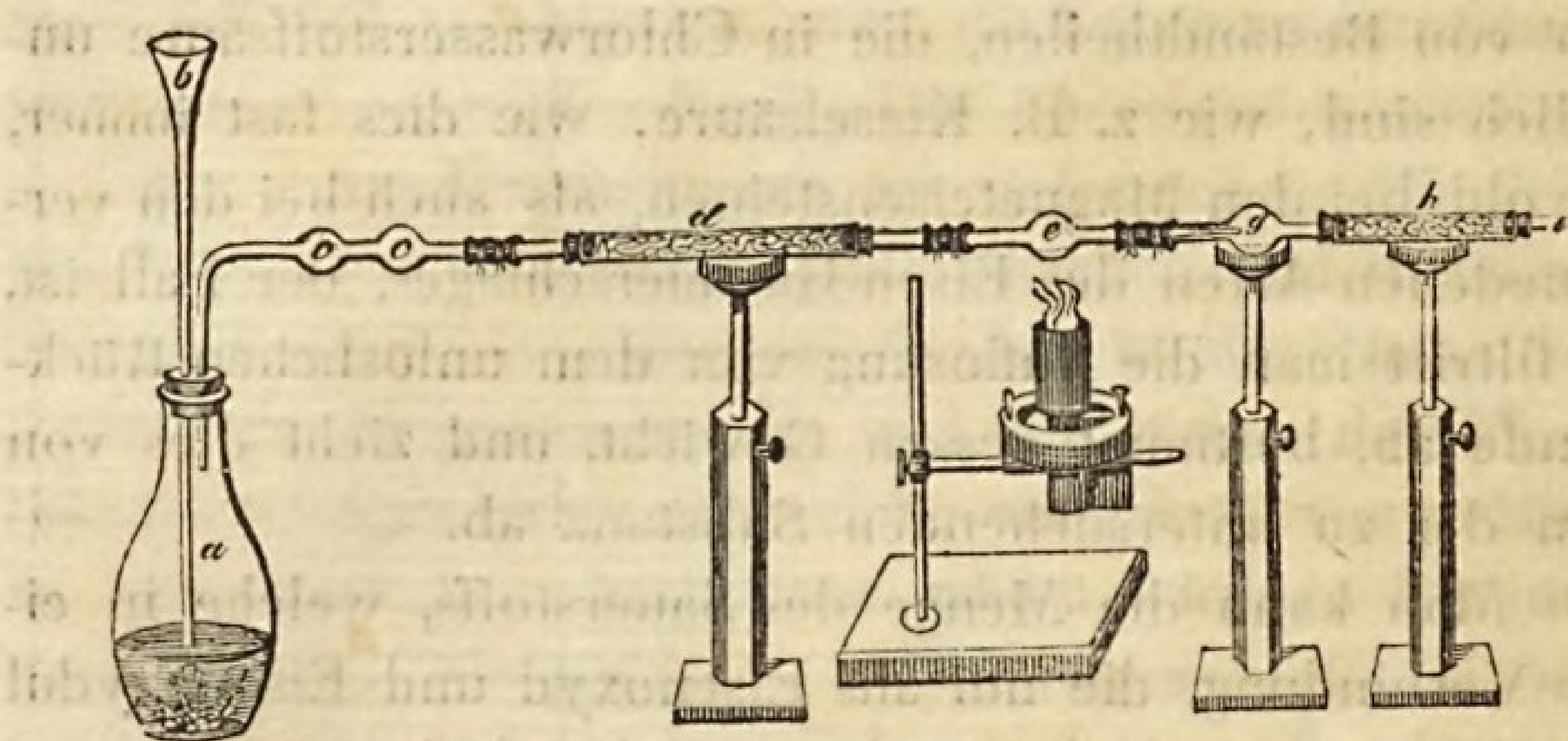
Man wird leicht sehen, daſs bei dieser Analyse die gröſste Genauigkeit beobachtet werden muſs. In den Verbindungen des Eisenoxyds mit dem Eisenoxydul ist gewöhnlich die Menge des erstern sehr bedeutend, im Vergleich mit der des letzteren; der Ueberschuſs des Gewichts, den man erhält, wenn man die Substanz vollständig in Oxyd verwandelt, ist daher nur sehr gering, und wenn in der Bestimmung desselben auch nur ein sehr kleiner Fehler statt gefunden hat, so wird der Fehler in der Bestimmung des Eisenoxyduls schon sehr groſs.

Enthält die zu untersuchende Substanz kleine Men-

gen von Bestandtheilen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, wie z. B. Kieselsäure, wie dies fast immer, sowohl bei den Magneteisensteinen, als auch bei den verschiedenen Arten des Eisen-Hammerschlages, der Fall ist, so filtrirt man die Auflösung von dem unlöslichen Rückstande ab, bestimmt dessen Gewicht, und zieht dies von dem der zu untersuchenden Substanz ab.

Man kann die Menge des Sauerstoffs, welche in einer Verbindung, die nur aus Eisenoxyd und Eisenoxydul besteht, noch auf eine andere Weise finden. Man verwandelt nämlich die Oxyde des Eisens dadurch, dafs man einen Strom von trockenem Wasserstoffgas darüber leitet, während sie erhitzt werden, in metallisches Eisen. Man bestimmt dabei die Menge des Wassers, welches aus dem Sauerstoff der Oxyde des Eisens und dem Wasserstoffgase gebildet wird.

Der Versuch wird auf folgende Weise angestellt: Man entwickelt das Wasserstoffgas in einer Flasche *a*, welche durch einen Kork geschlossen wird, in welchen zwei Löcher gebohrt sind. Durch das eine Loch geht ein Trichter *b* mit einem langen Halse; durch das andere Loch geht ein rechtwinklicht gebogenes Gasentbindungsrohr, worin zwei Kugeln *c c* geblasen sind. In die Flasche *a* legt man zerschlagene Stücke von Zink, und füllt sie darauf mit Wasser bis zu dem dritten Theile ihres Inhalts, so dafs die Glasröhre des Trichters *b* unter der Oberfläche des Wassers steht. Durch diesen giefst man nach und nach Schwefelsäure in die Flasche, und entwickelt so einen langsamen Strom von Wasserstoffgas, der durch die Gasentbindungsröhre fortgeht. Ein grofser Theil des Wasserdampfes, der mit dem Wasserstoffgase gemengt ist, verdichtet sich in den Kugeln *c c;* der Wasserdampf indessen, der sich in diesen Kugeln nicht verdichtet, wird dem Wasserstoffgase dadurch vollständig entzogen, dafs man dieses durch eine Glasröhre *d* streichen läfst, die mit Chlorcalcium angefüllt und mit der



Gasentbindungsröhre durch ein Cautschuckrohr verbunden ist. Auf der andern Seite ist die Röhre mit Chlorcalcium, ebenfalls durch eine Cautschuckröhre, mit einer Glasröhre verbunden, in deren Mitte eine Kugel *e* sich befindet.

Es ist nöthig, dafs die Kugel *e* von ziemlich starkem Glase ist, damit sie nicht durch die Einwirkung der Hitze leide und zu schmelzen anfange. Auch ist es daher besser, an eine kleine Glaskugel von starkem Glase zu beiden Seiten kleine Glasröhren anzulöthen, als eine Glasröhre in der Mitte zu einer Kugel auszublasen. Die kleine Glasröhre an der Kugel, die von der Glasröhre *d* mit Chlorcalcium am entferntesten ist, wird in eine Spitze ausgezogen.

Man wägt zuerst die leere Kugel *e* mit den beiden kleinen angelötheten Glasröhren genau, dann bringt man in die Kugel so viel von der zu untersuchenden Substanz, wie man untersuchen will, und sieht darauf, dafs Alles in die Kugel *e* komme. Die auf beiden Seiten befindlichen kleinen Glasröhren reinigt man mit der Fahne einer Feder sehr sorgfältig, wenn etwas von der Substanz in ihnen liegt. Darauf wägt man die Kugel wieder, und findet nun durch den Gewichtsüberschufs die Menge der zu untersuchenden Substanz.

Es ist in den meisten Fällen gut, die Substanz im

gepulverten Zustande anzuwenden, theils um sie dann leichter durch das Wasserstoffgas zersetzen zu können, vorzüglich aber, um einen Verlust zu vermeiden, wenn die Substanz bei der ersten Einwirkung der Hitze decrepitirt, was sehr häufig bei den in der Natur vorkommenden Mineralien der Fall ist. Mit der Kugel *e* wird durch ein Cautschuckrohr eine ähnliche zweite Kugel *g* so verbunden, dafs die in eine Spitze ausgezogene kleine Glasröhre bis in die Kugel *g* reicht, an welcher eine kleine Röhre mit Chlorcalcium *h* auf die Weise angebracht ist, dafs eine der kleinen Glasröhren der Kugel *g* durch den Kork der Glasröhre *h* luftdicht geht. Ehe man die Kugel *g* anbringt, wird sie mit dem Rohre *h* und der Cautschuckröhre, die sie mit der Kugel *e* verbindet, gewogen.

Wenn der Apparat zusammengestellt und mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Kugel *e* sehr allmählig, und verstärkt langsam die Hitze bis zum Glühen der Kugel. Das Erhitzen geschieht durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Die Oxyde des Eisens werden dadurch vollständig zu metallischem Eisen reducirt. Das sich bildende Wasser tritt durch die Spitze in die Kugel *g*, in welcher sich der gröfste Theil desselben verdichtet; ein anderer kleiner Theil desselben, der als Wasserdampf fortgeht, wird durch das Chlorcalcium der Röhre *h* absorbirt, so dafs durch die Spitze *i* nur das überflüssige trockene Wasserstoffgas fortgeht.

Wenn sich kein Wasser mehr bildet, was man sehr leicht daran sehen kann, dafs sich keine neue Tropfen bei der Spitze in *g* mehr bilden, so vermindert man die Hitze allmählig und läfst das Ganze erkalten. Während des Erkaltens mufs noch immer langsam das Wasserstoffgas durch den Apparat streichen. Nach dem vollständigen Erkalten bestimmt man durch das Gewicht die Menge des in *e* gebildeten Eisens, und die Menge des erhaltenen Wassers, wovon die gröfste Menge sich in *g* befindet, und nur ein kleiner Theil durch das Chlorcalcium

in der Röhre *h* verdichtet worden ist. Dies kann aber nicht unmittelbar durch Wägung der beiden Kugeln *e* und *g* mit der Röhre *h* geschehen. Der letzte Tropfen des gebildeten Wassers bleibt in der Spitze sitzen, die in *g* endigt; deshalb schneidet man vermittelst einer scharfen Feile den einen Theil der Glasröhre mit der Spitze hinter der Kugel *e* ab, und wägt die Kugel *g* mit der Röhre *h* und dem Theile der Glasröhre, welcher vorher mit der Kugel *e* verbunden war, zusammen. Darauf trocknet man diesen und wägt ihn allein. Man wägt ferner die Kugel *e* ohne den abgeschnittenen Theil der Glasröhre, und addirt zu diesem Gewichte das des letzteren. Hierdurch erfährt man, wie viel die Substanz in *e* durch die Behandlung mit Wasserstoffgas an Gewicht verloren hat. Dieser Gewichtsverlust besteht in Sauerstoff. Durch das Gewicht der Kugel *g* und der Röhre *h* nach dem Versuche, wenn das Gewicht der getrockneten Glasröhre davon abgezogen ist, erfährt man das Gewicht des gebildeten Wassers. Man berechnet die in demselben enthaltene Menge Sauerstoff, welche sehr genau, oder doch wenigstens fast sehr genau mit dem Gewichtsverlust übereinstimmen mufs, den die Substanz in *e* durch die Reduction mit Wasserstoffgas erlitten hat.

Man könnte bei diesem Versuche blofs die Menge des reducirten Eisens in der Kugel *e* allein bestimmen, und in der That wird der ganze Apparat weit einfacher, wenn man das gebildete Wasser nicht auch wägen wollte. Wenn man indessen Schlüsse auf die Menge des in der untersuchten Substanz enthaltenen Eisenoxyduls und Eisenoxyds machen will, so kann die Bestimmung des gebildeten Wassers eine Bestätigung für die Menge des Sauerstoffs sein, den die Substanz durch Behandlung mit Wasserstoffgas verloren hat. — In den meisten Fällen kann man sich, wegen der weit gröfseren Einfachheit des Apparates, damit begnügen, den Sauerstoffgehalt der Verbindung aus dem Gewichtsverluste zu bestimmen, den die-

dieselbe durch die Behandlung mit Wasserstoffgas erleidet. Zu diesem Ende bringt man an dem Apparat *e* weder die Glaskugel *g*, noch die Chlorcalciumröhre *h* an, sondern sieht nur darauf, dafs die hintere Glasröhre, welche an die Kugel *e* angelöthet ist, etwas lang sei. Das sich bildende Wasser treibt man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe fort, und wenn an der Mündung des Apparats *e* sich das entweichende Wasserstoffgas entzündet, so mufs man nur darauf sehen, dafs durch's Glühen der Röhrenöffnung kein Splitterchen des Glases verloren gehe, was sehr leicht der Fall sein kann, wenn das gebildete Wasser das glühende Glas an der Röhrenöffnung berührt.

Man könnte ferner die Kugel *g* weglassen, und die ganze Menge des gebildeten Wassers durch das Chlorcalcium in der Röhre *h* absorbiren lassen. Dadurch würde indessen in den meisten Fällen die Bestimmung des Wassers nicht genau ausfallen; auch könnte dies nur geschehen, wenn die Menge des sich bildenden Wassers sehr gering ist; denn bei gröfseren Mengen desselben würde ein Theil des Chlorcalciums aufgelöst werden und beinahe bis zur Spitze *i* fliefsen, wodurch Wasser, wenn auch nur durch Verdampfung, verloren gehen könnte. In vielen Fällen ist es auch wichtig, die Natur des sich bildenden Wassers zu untersuchen. Man mufs wenigstens immer zusehen, ob es Lackmuspapier unverändert läfst; denn oft kann es dasselbe röthen oder bläuen, wodurch man sieht, dafs das zur Analyse angewandte Eisenoxyd nicht ganz rein von fremdartigen Beimischungen gewesen ist.

Eine andere Vorsichtsmaafsregel bei diesem Versuche ist ferner, die Kugel *e* so stark zu erhitzen, wie es das Glas derselben nur immer ertragen kann. Wendet man eine gelindere Hitze an, so wird wohl das Eisenoxyd vollständig reducirt, aber das reducirte Eisen kann dann die Eigenschaft haben, sich pyrophorisch zu entzünden,

wenn es mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt. Man mufs ferner auch die Vorsicht nicht unterlassen, das Wasserstoffgas nur sehr langsam strömen zu lassen, damit nicht nur die ganze Menge des gebildeten Wassers sich in *g* und *h* verdichte, sondern damit auch aller Wasserdampf, den das Gas enthält, wenn es aus der Flasche *a* strömt, durch das Chlorcalcium der Röhre *d* absorbirt werde.

Enthält die Substanz andere Oxyde, die durch die Behandlung mit Wasserstoffgas nicht reducirt werden, so findet man diese, wenn die Substanz nach dem Versuche durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Es bleiben dann oft kleine Mengen fremdartiger Bestandtheile durch die Säure ungelöst zurück, deren Gewicht man bestimmt und von dem der genommenen Substanz abzieht.

Durch diesen Versuch findet man indessen nur die Menge des Sauerstoffs in einer Verbindung aus Eisenoxyd und Eisenoxydul. Es giebt indessen Methoden, sowohl die Menge des Eisenoxyds, als auch die des Eisenoxyduls zu bestimmen. Diese Methoden können auch oft angewandt werden, wenn die beiden Oxyde des Eisens mit andern Substanzen verbunden sind; aber nothwendig ist es, dafs die Substanz sich in Chlorwasserstoffsäure auflöse.

Um die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen, wendet man folgende Methode an: Eine genau gewogene Menge der Substanz wird in eine geräumige Flasche gethan, die durch einen Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Man kann die Substanz in Stücken anwenden, wenn sie in diesem Zustande sich in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöst; ist dies nicht der Fall, so wird sie vor dem Wägen gepulvert. Die Flasche wird darauf mit Kohlensäuregas auf die Weise gefüllt, dafs man dasselbe durch eine Glasröhre bis beinahe auf den Boden der Flasche leitet, ohne dafs diese Röhre die zu unter-

suchende Substanz berührt. Wenn man glaubt, dafs das schwerere Kohlensäuregas die atmosphärische Luft aus der Flasche getrieben hat, so nimmt man die Glasröhre aus der Flasche, giefst schnell die zur Auflösung nothwendige Menge von Chlorwasserstoffsäure in dieselbe, und verschliefst sie; zur Sicherheit verbindet man sie noch mit nasser Schweinsblase.

Ist die Auflösung der Substanz vollständig erfolgt, so öffnet man die Flasche und füllt sie schnell mit Wasser an, das so viel Schwefelwasserstoff wie möglich aufgelöst enthält. Diese Auflösung des Schwefelwasserstoffs mufs kurz vor dem Gebrauche bereitet, vollkommen klar, und durchaus frei von ausgeschiedenem Schwefel sein. Man verschliefst unmittelbar darauf die Flasche und verbindet sie wiederum mit Schweinsblase. Das Wasser wird milchicht, klärt sich aber nach Verlauf von einigen Tagen, indem sich Schwefel abscheidet. Durch den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs ist das in der Auflösung befindliche Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt worden, während Schwefel sich ausscheidet. Wird die Auflösung durch den Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht milchicht, und scheidet sich kein Schwefel ab, so ist in der Substanz kein Eisenoxyd, sondern nur Eisenoxydul enthalten.

Hat sich Schwefel ausgeschieden, so giefst man die klare Flüssigkeit ab, und filtrirt sie so schnell wie möglich durch ein kleines gewogenes Filtrum, auf welches man auch den Schwefel bringt und ihn aussüfst. Während des Filtrirens mufs der Zutritt der atmosphärischen Luft auf das sorgfältigste abgehalten werden, damit sich aus dem unzersetzten aufgelösten Schwefelwasserstoff kein Schwefel abscheide. Der Schwefel wird auf dem Filtrum bei sehr gelinder Hitze getrocknet und darauf gewogen. Man mufs ihn nach dem Wägen verbrennen, um zu sehen, ob er rein ist. Enthielt die Substanz fremdartige Beimengungen, die in Chlorwasserstoffsäure sich nicht

STAATSBIBLIOTHEK BAMBERG

lösten, wie z. B. kleine Mengen von Kieselsäure, so findet man diese nach der Verbrennung des Schwefels; man bestimmt dann ihr Gewicht, und zieht es von dem des Schwefels ab. Sind gröfsere Mengen von Kieselsäure darin enthalten, so bestimmt man das Gewicht des Schwefels auf eine Weise, wie es weiter unten (beim Kiesel) wird erörtert werden. — Durch das Gewicht des Schwefels findet man die Menge des in der zu untersuchenden Substanz enthaltenen Eisenoxyds nach den Tabellen.

Es ist bei diesem Versuche nöthig, die gehörige Menge von Schwefelwasserstoffwasser anzuwenden. Bei Oeffnung der Flasche mufs die Flüssigkeit noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riechen; ist dies nicht der Fall, so war die Menge des Eisenoxyds in der zu untersuchenden Substanz zu grofs gegen die des Schwefelwasserstoffwassers.

Eine andere Methode, die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen, ist von Berzelius angegeben worden (Poggendorff's Annalen, Bd. XX. S. 541.). Man löst die Substanz in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, nachdem man vorher die atmosphärische Luft durch Kohlensäuregas aus derselben getrieben hat. Die Auflösung kann durch gelinde Wärme unterstützt werden; wenn etwas ungelöst bleibt, wird die klare Flüssigkeit abgegossen, und das Ungelöste schnell mit kochendheifsem und luftfreiem Wasser abgespült. Die sämmtliche Flüssigkeit bringt man in eine Flasche, welche eine gewogene Menge von metallischem Silberpulver und gekochtes luftfreies Wasser enthält, womit man auch den noch übrigen leeren Raum der Flasche beinahe anfüllt; darauf wird die Flasche sogleich verschlossen.

Das Silberpulver zu diesem Versuche erhält man am besten, wenn man auf geschmolzenes Chlorsilber Wasser giefst, das schwach sauer gemacht worden ist, und ein Stück Zink so lange darauf liegen läfst, bis alles Silber

reducirt ist. Nach Hinwegnahme des Zinks spült man den Silberkuchen mit Chlorwasserstoffsäure ab, zerreibt ihn zwischen den Fingern zu Mehl, kocht dieses mit Wasser aus, und trocknet es darauf, ohne es aber stark zu erhitzen. Mit diesem Silberpulver digerirt man die Flüssigkeit bei einer Temperatur von nahe + 100° C. unter öfterem Umschütteln. Es reducirt dann das Silber alles Eisenchlorid zu Eisenchlorür und bildet Chlorsilber. Wenn die Flüssigkeit farblos geworden ist, wozu bisweilen eine 24stündige Digestion erforderlich, gieſst man dieselbe klar ab, nimmt das Silber auf das Filtrum, wäscht es aus und trocknet es; darauf bestimmt man das Gewicht desselben. So viel als das Silber jetzt mehr wiegt, hat es von dem Eisenchlorid an Chlor aufgenommen. Aus der Menge des Chlors berechnet man die Menge des Eisenoxyds in der Substanz nach den Tabellen, welche diesem Werke beigefügt sind.

Die Methode, welche Fuchs angegeben hat, um in einer Verbindung, welche beide Oxyde des Eisens enthält, das Eisenoxyd unmittelbar zu bestimmen, ist der ähnlich, nach welcher man das Eisenoxyd vom Manganoxydul vermittelst kohlensaurer Kalkerde trennt, und welche S. 82. beschrieben ist. Ist Eisenoxydul in einer Auflösung enthalten, so wird durch einen Zusatz von kohlensaurer Kalkerde nichts davon gefällt.

Man löst nach dieser Methode die Verbindung der beiden Oxyde in Chlorwasserstoffsäure beim Ausschluſs der Luft auf, und sucht dabei einen groſsen Ueberschuſs der Säure zu vermeiden. Man setzt darauf eine hinreichende Menge der kohlensauren Kalkerde hinzu, und erwärmt das Ganze, aber nicht bis zum Kochen. Während des Erwärmens kann durch die atmosphärische Luft nicht füglich eine Oxydation des aufgelösten Eisenoxyduls statt finden, weil der Zutritt derselben fast ganz durch das sich entwickelnde Kohlensäuregas abgehalten wird. Nach der Erwärmung verschlieſst man die Fla-

sche, und läfst das gefällte Eisenoxyd mit der überschüssig zugesetzten kohlensauren Kalkerde sich absetzen. Man filtrirt die Fällung, süfst sie schnell mit ausgekochtem Wasser aus, löst sie in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt aus der Auflösung vermittelst Ammoniak das Eisenoxyd, aber beim Ausschlufs der Luft, damit das Oxyd nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde.

In der abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Eisenoxydul, indem man dasselbe durch Salpetersäure in Eisenoxyd verwandelt, und aus der Menge desselben die Menge des Oxyduls nach den Tabellen berechnet.

Enthält die zu untersuchende Substanz Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Arseniksäure, so kann diese Methode nicht angewandt werden.

Statt der kohlensauren Kalkerde ist es bei Weitem besser sich bei dieser Methode der kohlensauren Baryterde zu bedienen. Doch mufs sie nur in der Kälte mit der Auflösung behandelt und nicht damit erwärmt werden.

Diese Methode kann nur bei der gröfsten Vorsicht ein sich der Wahrheit näherndes Resultat geben, da es gar zu schwierig ist, das durch kohlensaure Baryt- oder Kalkerde gefällte Eisenoxyd zu filtriren, ohne dafs die Menge desselben nicht durch etwas Oxyd vermehrt werden sollte, welches durch Oxydation des Oxyduls entsteht, wenn man auch alle angeführte Vorsichtsmaafsregeln beobachtet.

Die Methode, nach welcher man die Menge des Eisenoxyduls in einer Verbindung beider Oxyde des Eisens bestimmen kann, ist folgende: Man löst eine gewogene Menge derselben auf eine ähnliche Weise, wie bei den früher beschriebenen Methoden, in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel gut verschlossen werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, nachdem man die Flasche vorher mit Kohlensäuregas angefüllt hat. Die Flasche braucht hierbei nicht so grofs zu sein, wie in dem Falle, wenn man die Menge des Eisenoxyds vermittelst Schwefel-

wasserstoffwassers bestimmen will. Ist die Auflösung erfolgt, und dieselbe vollständig erkaltet, so giefst man in die Flasche schnell eine Auflösung von Natrium- oder Kaliumgoldchlorid, verschliefst sie, und läfst sie einige Zeit in der Kälte stehen, und erwärmt das Ganze nicht. Durch das in der Auflösung befindliche Eisenoxydul wird Gold reducirt, indem sich das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt. Reducirt sich kein Gold, so ist in der Substanz kein Eisenoxydul vorhanden. Man überzeugt sich noch leichter davon, wenn man zu einer andern Auflösung der Substanz eine Auflösung von Kaliumeisencyanid setzt, durch welche man die kleinsten Spuren von Eisenoxydul in einer Flüssigkeit, welche eine grofse Menge von Eisenoxyd enthält, durch Bildung eines blauen Niederschlages entdeckt.

Hat sich Gold metallisch ausgeschieden, so wird es nach einiger Zeit filtrirt; man süfst es gut aus, glüht es schwach, bestimmt das Gewicht desselben, und berechnet, nach den diesem Werke beigefügten Tabellen, daraus die Menge des Eisenoxyduls. Es ist hierbei nöthig, bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure den Zutritt der atmosphärischen Luft so viel wie möglich zu vermeiden, weil durch sie vor dem Zusatze der Goldauflösung Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt werden könnte.

Statt einer Auflösung von Kalium- oder Natriumgoldchlorid kann man nicht mit gleichem Erfolge eine Auflösung von Goldchlorid anwenden. Selbst wenn diese mit grofser Sorgfalt bereitet ist, so reducirt sich aus ihr durch zufällige Umstände leichter Gold, als aus einer Auflösung von krystallisirtem Kalium- oder Natriumgoldchlorid; man erhält deshalb unzuverlässigere Resultate, wenn man statt ihrer Goldchloridauflösung anwendet.

Enthält die Substanz geringe fremdartige Beimengungen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, so löst man das reducirte Gold in Königswasser auf, wobei diese zurückbleiben. Man filtrirt sie dann, süfst sie aus, glüht sie, und bestimmt ihr Gewicht; dies zieht man von dem

des reducirten Goldes ab, wodurch man erst die richtige Menge desselben erfährt.

Diese Methode, die Menge des Eisenoxyduls zu bestimmen, läfst sich in vielen Fällen anwenden, wo die Methoden, die Menge des Eisenoxyds zu finden, nicht angewandt werden können.

Es ist schon angeführt worden, dafs alle diese Methoden keine Anwendung finden können, wenn die zu untersuchende Substanz in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist. Ist dies der Fall, so fehlen nicht nur Methoden, die relativen Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer solchen Substanz quantitativ zu bestimmen, sondern es fehlen selbst oft die Mittel, mit Gewifsheit zu bestimmen, auf welcher Oxydationsstufe das Eisen in der Substanz sich befindet. Man erhält bei der Analyse einer solchen Substanz die Menge des Eisens als Eisenoxyd. Gewöhnlich wird angenommen, dafs das Eisen, wenn kein Ueberschufs bei der Analyse erhalten wird, als Oxyd in der zu untersuchenden Substanz enthalten sei, und dafs ein Ueberschufs auf einen Gehalt von Eisenoxydul deute. Wenn die Analyse mit Sorgfalt ausgeführt worden ist, so ist dies zwar richtig, wenn dabei das Eisen der Hauptbestandtheil in der zu untersuchenden Substanz ist; ist dies aber nicht der Fall, so mufs man es aufgeben, durch Versuche die Oxydationsstufen des Eisens zu bestimmen. Selbst wenn die andern in der Substanz enthaltenen Oxyde durch Wasserstoffgas nicht reducirt werden, so kann man diese Reduction nicht anwenden, um die Sauerstoffmenge in den Oxyden des Eisens zu bestimmen, da gewöhnlich in solchen Substanzen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, die Eisenoxyde nicht durch Wasserstoffgas reducirt werden können.

Durch die Farbe, welche die Substanz besitzt, auf den Oxydationsgrad des in ihr befindlichen Eisens schliefsen zu wollen, ist oft sehr trügend; doch nimmt man ge-

wöhnlich an, dafs eine grüne und schwarze Farbe durch Eisenoxydul entstehe, eine rothe, gelbe oder weifse Farbe hingegen auf Eisenoxyd schliefsen lasse. Eine schwarze Farbe deutet, besonders wenn die Substanz dabei stark auf die Magnetnadel wirkt, zwar auf die Gegenwart des Eisenoxyduls, es ist aber gewöhnlich zugleich dann noch eine grofse Menge von Eisenoxyd zugegen.

XVI. Zink.

Bestimmung des Zinks und des Zinkoxyds. — Wenn Zinkoxyd allein in einer Flüssigkeit enthalten ist, aus welcher es quantitativ geschieden werden soll, so kann es nicht so gut, wie die Talkerde, als schwefelsaures Salz bestimmt werden. Das schwefelsaure Zinkoxyd verliert beim Glühen einen Theil seiner Säure, weshalb eine kleine Menge des Salzes nachher durch Wasser nicht mehr gelöst wird.

Das gewöhnliche Fällungsmittel des Zinkoxyds ist die Auflösung des kohlensauren Kali's, oder besser, da dieses so häufig geringe Mengen von Kieselsäure enthält, die des kohlensauren Natrons. Sind in der Auflösung des Zinkoxyds keine ammoniakalische Salze enthalten, so setzt man zu derselben einen Ueberschufs von kohlensaurem Alkali, und bringt sie zum Kochen; das ausgeschiedene kohlensaure Zinkoxyd wird dann filtrirt und ausgesüfst. Sind hingegen in der Auflösung ammoniakalische Salze, so müssen diese erst durch das kohlensaure Alkali beim Erwärmen zerstört werden. Man thut dann am besten, die Auflösung, wenn man eine solche Menge von kohlensaurem Alkali hinzugefügt hat, dafs dadurch die ammoniakalischen Salze zersetzt werden können, bis zur Trocknifs abzudampfen. Die trockene Masse übergiefst man mit vielem heifsen Wasser, bringt dasselbe zum Kochen, und filtrirt alsdann das kohlensaure Zinkoxyd. Man mufs hierbei sich nicht in der Menge des hinzuzusetzen-

den kohlensauren Alkali's täuschen, und dieselben Vorsichtsmaafsregeln anwenden, die bei der Fällung der Talkerde durch kohlensaures Alkali aus einer Auflösung, die ammoniakalische Salze enthält, beobachtet werden müssen, und die S. 31. angegeben worden sind. Würde man eine zinkoxydhaltige Flüssigkeit, zu der man einen Ueberschufs von kohlensaurem Alkali gesetzt hat, sehr langsam bei gelinder Wärme bis zur Trocknifs abdampfen, die trockene Masse mit kaltem Wasser übergiefsen, und dann das kohlensaure Zinkoxyd abfiltriren, so würde die abfiltrirte Flüssigkeit noch viel Zinkoxyd aufgelöst enthalten, was aber nicht der Fall ist, wenn man bei starker Hitze die Flüssigkeit abdampft, und die trockene Masse ferner so behandelt, wie es vorher angegeben ist.

Bei der Fällung des Zinkoxyds durch kohlensaures Alkali mufs man nie versäumen, die vom gefällten kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Flüssigkeit zu untersuchen, ob sie noch Zinkoxyd enthalte. Dies geschieht am besten auf die Art, dafs man zu derselben einige Tropfen von Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt. Entsteht dadurch ein weifser, voluminöser Niederschlag, so ist dies ein Beweis für die Gegenwart von aufgelöstem, nicht gefälltem Zinkoxyd. Diese kleine Menge von gebildetem Schwefelzink wird dann auf die Weise behandelt, wie es gleich wird gezeigt werden. — Hat man das kohlensaure Zinkoxyd mit den angegebenen Vorsichtsmaafsregeln gefällt, so kann man höchstens nur unwägbare Mengen von Schwefelzink erhalten.

Das erhaltene kohlensaure Zinkoxyd wird getrocknet und darauf im Platintiegel stark durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geglüht, wodurch es seine Kohlensäure verliert, und dann gewogen.

Oft wird das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelzink niedergeschlagen. Ist die Auflösung des Zinkoxydsalzes neutral, so setzt man unmittelbar Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu; ist sie sauer,

so übersättigt man sie zuvor mit Ammoniak, von welchem, wenn die gehörige Menge hinzugesetzt ist, das Zinkoxyd aufgelöst wird, und fällt darauf Schwefelzink, das in jedem Ueberschusse von Alkali unauflöslich ist. Das Schwefelzink fällt als ein weifser, voluminöser Niederschlag, den man nicht filtriren mufs, bevor er sich vollständig abgesetzt hat; man filtrirt alsdann erst die klare Flüssigkeit, und bringt darauf das Schwefelzink auf's Filtrum. Versäumt man diese Vorsicht, so verstopft gleich im Anfange das Schwefelzink die Poren des Papiers, und die Flüssigkeit läuft sehr langsam durch's Filtrum. Das Schwefelzink wird mit Wasser, das mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt worden ist, ausgesüfst; darauf nimmt man es feucht vom Trichter und digerirt es mit dem Filtrum mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wodurch es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst wird. Wenn man so lange digerirt hat, dafs der Geruch nach Schwefelwasserstoff so ziemlich verschwunden ist, so filtrirt man die Auflösung, und fällt aus derselben das Zinkoxyd durch kohlensaures Alkali.

Nach Abich kann das gefällte Schwefelzink durch ein halbstündiges Glühen in einem Platintiegel im Windofen ganz in Zinkoxyd verwandelt werden, das frei von Schwefelsäure ist; doch gehört dazu eine sehr bedeutende Hitze.

Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyde. — Von dem Eisenoxyde trennt man das Zinkoxyd, wenn die Menge desselben gegen die des Eisenoxyds nur sehr gering ist, durch reines Ammoniak, das im Uebermaafse zu der Auflösung beider hinzugesetzt wird. Das Zinkoxyd bleibt aufgelöst, während das Eisenoxyd gefällt wird. Aus der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Zinkoxyd auf die Weise, dafs man sie mit kohlensaurem Alkali versetzt und bis zur Trocknifs abdampft.

Diese Methode kann indessen nur dann angewandt werden, wenn höchst geringe Mengen beider Oxyde von

einander getrennt werden sollen. Sind die Mengen beider bedeutender, so ist es unmöglich das ausgeschiedene Eisenoxyd frei von Zinkoxyd zu erhalten. In diesem Falle mufs man beide Oxyde durch bernsteinsaures Ammoniak, oder durch bernsteinsaures Natron trennen, nachdem man vor dem Zusatze desselben die Auflösung durch Ammoniak neutralisirt, oder vielmehr ganz wenig übersättigt hat, so dafs dadurch eine sehr geringe Menge von Eisenoxyd gefällt worden ist.

Die Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyde kann vermittelst kohlensaurer Kalkerde, oder weit besser vermittelst kohlensaurer Baryterde sehr gut ausgeführt werden. Man löst beide Oxyde in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, vermeidet aber dabei einen Ueberschufs derselben, setzt darauf einen Ueberschufs der kohlensauren Baryterde hinzu, und rührt dieselbe fleifsig in der Auflösung in der Kälte um. Nach einer Stunde ist das Eisenoxyd vollständig gefällt. Man erhält es von der überschüssigen kohlensauren Baryterde getrennt auf die Weise, wie es oben, S. 82., bei der Trennung des Manganoxyduls vom Eisenoxyd angegeben ist; auch aus der abfiltrirten Flüssigkeit trennt man das Zinkoxyd von der aufgelösten Baryterde auf ähnliche Weise, wie es dort, bei der Trennung des Manganoxyduls von derselben, angegeben ist.

Man erhält immer bei dieser Trennung, wie bei allen Trennungen vermittelst kohlensaurer Baryterde, eine geringe Menge von Eisenoxyd mehr, als man erhalten sollte, weil eine Spur von Zinkoxyd mit dem Eisenoxyde gefällt wird, doch ist diese nur sehr unbedeutend.

Eine andere Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyde besteht darin, dafs man die Oxyde in Essigsäure auflöst, und durch die Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Aus einer Auflösung in Essigsäure wird das Zinkoxyd vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink gefällt, während bei einem Ueber-

schusse an Essigsäure durch jenes Gas aus einer essigsauren Eisenoxydauflösung nur Schwefel, aber kein Eisen niedergeschlagen wird.

Die gröfste Schwierigkeit bei dieser Methode ist die Auflösung des Eisenoxyds in Essigsäure. Ist das Oxyd geglüht, so ist es fast gar nicht in Essigsäure auflöslich; ist es im feuchten Zustande, so löst es sich zwar in nicht zu verdünnter Essigsäure auf, doch selten ganz vollständig, scheidet sich auch oft aus dieser Auflösung gallertartig, selbst oft in der Kälte, aus, und ist dann nicht in mehr hinzugefügter Essigsäure löslich. Wird die Auflösung erwärmt, so kann fast die ganze Menge des Eisenoxyds gefällt werden.

Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, löst man das Eisenoxyd und Zinkoxyd in Schwefelsäure auf. Die Auflösung geht auch von statten, wenn die Oxyde stark vorher geglüht worden waren, nur mufs man dann concentrirte Säure anwenden, die ungefähr mit einer gleichen Menge Wasser verdünnt worden ist. Mit dieser übergiefst man die geglühten Oxyde, am besten in einer Platinschale, und erhitzt sie unter Vermeidung alles Sprützens so lange, bis das Wasser und der gröfste Theil der überschüssigen Schwefelsäure sich verflüchtigt hat. Durch hinzugefügtes Wasser löst sich durch's Erhitzen die weifse Masse der schwefelsauren Oxyde ganz auf; sollte etwas rothes Eisenoxyd ungelöst zurück geblieben sein, so kann man die Auflösung davon abgiefsen, und die kleine Menge der Oxyde mit einigen Tropfen Schwefelsäure von Neuem behandeln. — Die schwefelsaure Flüssigkeit wird darauf mit einem Ueberschusse einer Auflösung von essigsaurer Baryterde versetzt, aber nicht damit erhitzt. Man könnte die gefällte schwefelsaure Baryterde filtriren, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem man zu ihr noch freie Essigsäure hinzugefügt hat, das Eisenoxyd vom Zinkoxyde durch Schwefelwasserstoffgas trennen; es ist indessen einfacher, besonders da auch das Filtriren der schwefelsau-

ren Baryterde in diesem Falle besondere Schwierigkeiten hat, weil die Flüssigkeit nicht erwärmt werden darf, unmittelbar nach der Fällung, vermittelst der essigsauren Baryterde, einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die milchichte Flüssigkeit zu leiten, nachdem man vorher zu derselben noch freie Essigsäure hinzugefügt hat. Das Zinkoxyd schlägt sich zwar im Anfange mit etwas grauer Farbe von einer Spur von eingemengtem Schwefeleisen nieder, der Niederschlag wird indessen entfärbt, wenn man die Flüssigkeit erwärmt, und darauf von Neuem Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe leitet.

Der Niederschlag wird darauf filtrirt und mit Wasser ausgesüfst, zu welchem man etwas Schwefelwasserstoffwasser gemischt hat. Er wird mit dem Filtrum mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure warm digerirt, und aus der filtrirten sauren Flüssigkeit das Zinkoxyd gefällt. — Aus der vom Schwefelzink getrennten Auflösung wird mit Schwefelsäure die aufgelöste Baryterde gefällt, darauf durch Erhitzen mit Salpetersäure das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt, und letzteres, nach Abscheidung der schwefelsauren Baryterde, durch Ammoniak gefällt.

Es ist nöthig den Gang so, wie er angegeben ist, einzuschlagen; auch ist es nothwendig, dafs in der Flüssigkeit, aus welcher das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden soll, aufser Essigsäure keine unorganische Säure vorhanden sei, weil sonst ein Theil des Zinkoxyds nicht als Schwefelzink ausgeschieden wird, sondern in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxydul. — Hat man Zinkoxyd vom Eisenoxydul zu trennen, so mufs man entweder letzteres durch Erhitzen mit Salpetersäure in Eisenoxyd verwandeln, und kann dieses dann durch bernsteinsaures Alkali oder kohlensaure Baryterde trennen, oder man verwandelt beide in essigsaure Salze, und trennt darauf die Oxyde durch Schwefelwasserstoffgas. Die Verwandlung beider Basen in essigsaure

Salze geschieht auf ähnliche Weise, wie es kurz vorher angegeben ist. Man löst sie in Schwefelsäure auf, und behandelt die schwefelsauren Salze mit essigsaurer Baryterde.

Trennung des Zinkoxyds vom Manganoxydul. — Vom Manganoxydul kann man das Zinkoxyd nicht durch reines Kali trennen. Selbst wenn man auch zu der Auflösung beider Oxyde ein grofses Uebermaafs von Kaliauflösung setzt und das Ganze anhaltend kocht, darauf das Manganoxydul, das beim Zutritt der Luft zum Theil in Manganoxyd übergeht, abfiltrirt und sehr gut aussüfst, so bleibt doch noch eine kleine Menge Zinkoxyd mit dem Mangan verbunden, die durch Kali demselben nicht entzogen werden kann.

Die Trennung beider Oxyde geschieht am besten, dafs man sie in essigsaure Salze verwandelt, die Auflösung mit freier Essigsäure versetzt, und durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas leitet. Es wird hierdurch nur das Zinkoxyd als Schwefelzink gefällt, während das Manganoxydul vollständig aufgelöst bleibt, wenn freie Essigsäure zugegen ist. — Bei dieser Trennung ist es aber nothwendig, dafs nur Essigsäure und keine unorganische Säure in der Auflösung enthalten sei. Sind beide Oxyde in irgend einer Säure aufgelöst, die durch Schwefelsäure verjagt werden kann, so setzt man diese Säure zur Auflösung, und verdampft sie bis zur Trocknifs; man löst darauf die schwefelsauren Salze auf, versetzt die Auflösung mit essigsaurer Baryterde und freier Essigsäure, und fällt das Zinkoxyd als Schwefelzink durch Schwefelwasserstoffgas. In der abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Manganoxydul, nachdem man vorher die Baryterde vermittelst Schwefelsäure entfernt hat.

Trennung des Zinkoxyds von der Zirconerde, den Ceroxyden, der Yttererde, der Thorerde und der Beryllerde. — Die Trennung des Zinkoxyds von diesen Substanzen könnte auf die Weise

geschehen, dafs man die Oxyde in essigsaure Salze verwandelt, und aus der mit freier Essigsäure versetzten Auflösung das Zinkoxyd als Schwefelzink durch Schwefelwasserstoffgas fällt.

Trennung des Zinkoxyds von der Thonerde. — Man scheidet beide Oxyde von einander, entweder wenn man sie in einem grofsen Uebermaafse von Kali auflöst, und aus dieser Auflösung das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink fällt, oder dafs man sie in essigsaure Salze verwandelt, und aus der Auflösung derselben durch Schwefelwasserstoffgas das Zinkoxyd als Schwefelzink niederschlägt. Die Verwandlung des Zinkoxyds und der Thonerde, besonders wenn sie vorher geglüht worden sind, in essigsaure Salze, geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die des Zinkoxyds und des Eisenoxyds, wenn beide durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden sollen (S. 108.).

Es giebt indessen eine in der Natur vorkommende Verbindung von Thonerde und Zinkoxyd, die man Gahnit nennt, welche in Säuren unauflöslich ist. Diese widersteht auch der Einwirkung des kohlensauren Kali's, wenn sie damit geschmolzen wird; sie kann nur durch Schmelzen mit reinem Kali, oder durch sehr starkes Glühen mit kohlensaurer Baryterde in Säuren auflöslich gemacht werden. Die Behandlung dieser Substanz mit Kali geschieht auf dieselbe Weise, wie die Behandlung einiger kieselsäurehaltiger Substanzen mit Kali oder Baryterde. Dieses Verfahren wird weiter unten, wenn von der Analyse kieselsäurehaltiger Substanzen die Rede sein wird, ausführlich angegeben werden.

Trennung des Zinkoxyds von der Talkerde. — Von der Talkerde scheidet man das Zinkoxyd fast auf dieselbe Weise, wie das Manganoxydul von der Talkerde getrennt wird. Zu der Auflösung wird Chlorwasserstoff-Ammoniak gesetzt, so dafs durch hinzugefügtes Ammoniak Talkerde und Zinkoxyd aufgelöst bleiben.

Ist

Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig, weil durch die Sättigung mit Ammoniak genug des ammoniakalischen Salzes entsteht. Man fällt darauf aus der ammoniakalischen Auflösung das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelzink. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit macht man sauer, erwärmt sie und scheidet, wenn sie filtrirt worden ist, die Talkerde aus derselben.

Man kann die Talkerde von dem Zinkoxyd auch durch Schwefelwasserstoffgas trennen, wenn man beide Basen vorher in essigsaure Salze verwandelt hat. Diese Trennung geschieht dann auf ähnliche Weise, wie die des Zinkoxyds vom Manganoxydul aus essigsauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas (S. 111.).

Trennung des Zinkoxyds von der Kalkerde. — Die Scheidung des Zinkoxyds von der Kalkerde kann auf eine ähnliche Weise geschehen, wie die Scheidung der Kalkerde von der Talkerde. Man macht die Auflösung ammoniakalisch, und schlägt daraus die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak nieder. Das oxalsaure Zinkoxyd wird nicht niedergeschlagen, weil es durch das Ammoniak aufgelöst bleibt. Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit kohlensaurem Kali, und dampft sie, bei starker Hitze, bis zur Trockniſs ab, wodurch man das Zinkoxyd als kohlensaures Salz erhält.

Man könnte auch die Kalkerde vom Zinkoxyd auf die Weise trennen, daſs man zu der Auflösung beider Ammoniak setzt, und aus der ammoniakalischen Auflösung das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelzink fällt. Dieses muſs aber schnell filtrirt, und während des Filtrirens so gut wie möglich gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, damit es nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird. Da man auf diese Weise das gefällte Schwefelzink sich nicht absetzen lassen kann, so ist es gut, die Fällung desselben

in einer Flasche vorzunehmen, die sich verkorken läfst, wodurch der Zutritt der atmosphärischen Luft abgehalten werden kann. In dieser läfst man das Schwefelzink sich erst senken, ehe man es filtrirt. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit wird erst sauer gemacht und erwärmt, dann filtrirt man sie und fällt die Kalkerde.

Wenn Kalkerde und Zinkoxyd in essigsaure Salze verwandelt werden können, so können sie aus der essigsauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden, welches das Zinkoxyd als Schwefelzink fällt. Die Umwandlung beider Oxyde in essigsaure Salze geschieht, indem man sie durch kohlensaures Alkali als kohlensaure Salze fällt, und diese in Essigsäure auflöst.

Trennung des Zinkoxyds von der Strontianerde. — Die Strontianerde kann vom Zinkoxyde auf ähnliche Weise getrennt werden, wie die Kalkerde vom Zinkoxyde, doch mufs man nur die beiden zuletzt erwähnten Methoden wählen, nicht die vermittelst oxalsauren Ammoniaks.

Trennung des Zinkoxyds von der Baryterde. — Die Baryterde trennt man vom Zinkoxyde auf die Art, dafs man erstere in der Flüssigkeit durch Schwefelsäure fällt, und in der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit das Zinkoxyd niederschlägt.

Trennung des Zinkoxyds von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien scheidet man das Zinkoxyd auf die Weise, dafs man die Auflösung ammoniakalisch macht, und das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelzink fällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann sauer gemacht, erwärmt und filtrirt; darauf dampft man sie bis zur Trocknifs ab und glüht die trockene Masse, wodurch die Alkalien mit der Säure verbunden zurückbleiben, mit welcher sie vor der Trennung vereinigt waren, wenn sie ein durch die Hitze nicht zerstörbares Salz damit bilden.

Wenn die Alkalien und das Zinkoxyd in essigsaure

Salze verwandelt werden können, so kann aus der Auflösung derselben das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink abgeschieden werden.

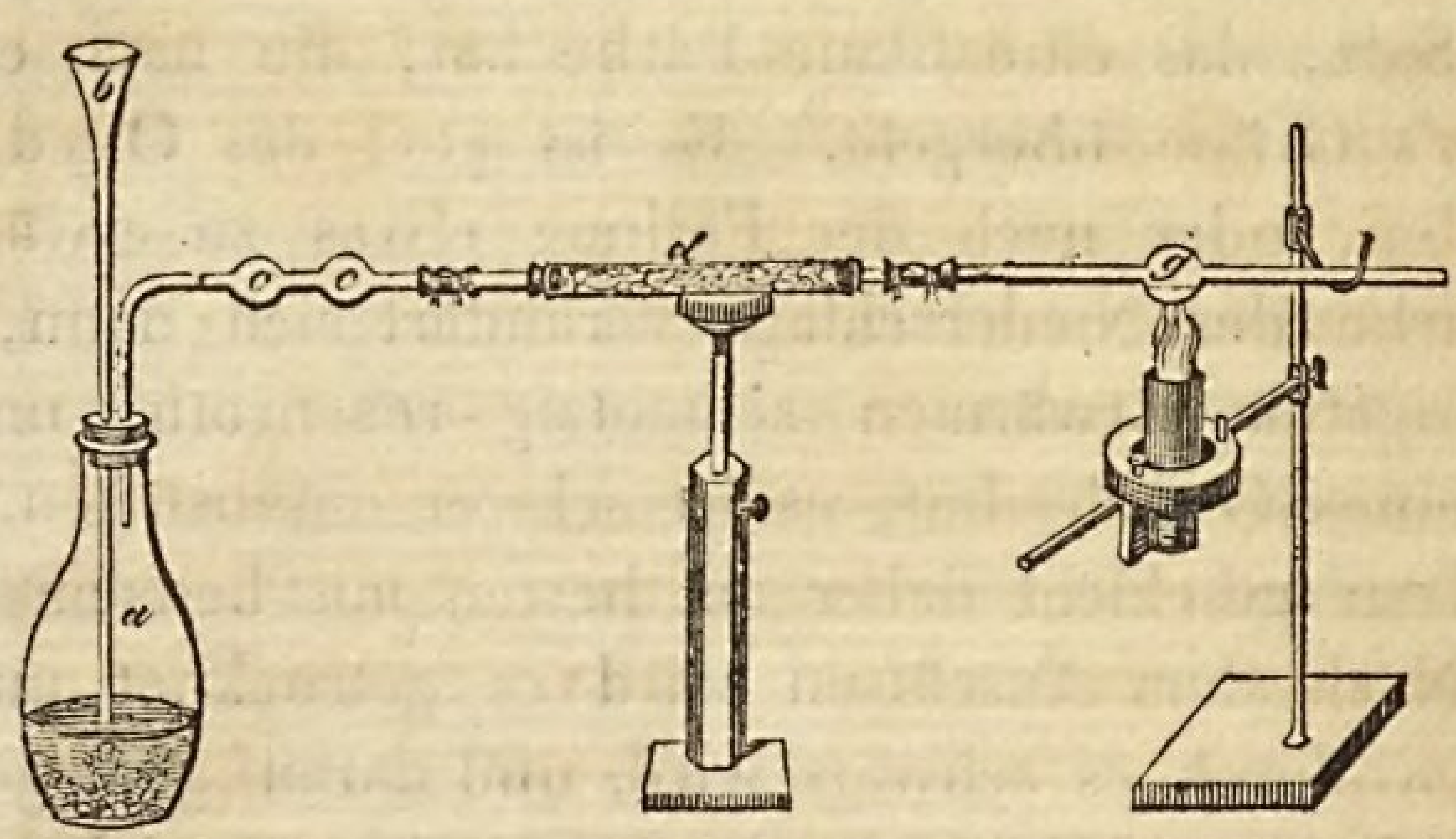
XVII. Kobalt.

Bestimmung des Kobalts und des Kobaltoxyds. — Das Kobaltoxyd wird aus seinen Auflösungen am besten durch reine Kaliauflösung niedergeschlagen. Der Niederschlag ist voluminös und ist ein basisches Salz, das eine blaue Farbe hat, die nach einiger Zeit in's Grüne übergeht. Es ist gut, das Oxyd heifs zu fällen, oder nach der Fällung etwas zu erwärmen; die Farbe des Niederschlags verändert sich dann, wird bei längerem Erwärmen schmutzig-rosenroth, und ist nun reines Oxydhydrat; es ist schwer auszusüfsen. Das Aussüfsen geschieht daher am besten mit heifsem Wasser. Nach dem Aussüfsen wird es getrocknet und geglüht, wodurch es schwarz wird, und darauf gewogen.

Auf diese Weise kann man indessen nicht genau die richtige Menge des Kobaltoxyds bestimmen, vorzüglich wenn dieselbe etwas bedeutend ist. Man erhält nach wiederholtem Glühen des Oxydes verschiedene Gewichte; stets bekommt man auf diese Weise eine gröfsere Menge Oxyd, als man eigentlich erhalten sollte. Der Grund davon ist, dafs das Oxyd sich beim Glühen oder vielmehr während des Erkaltens höher oxydirt, was durchaus nicht vermieden werden kann, selbst dann nicht, wenn man das geglühte Oxyd schnell im bedeckten Tiegel erkalten läfst.

Um nun genau die Quantität von Kobalt zu bestimmen, die das geglühte Oxyd enthält, ist es am besten, eine gewogene Quantität desselben durch Wasserstoffgas in regulinisches Kobalt zu verwandeln, und aus dem Gewichte desselben die ganze Menge des Oxyds zu berechnen. Die Reduction geschieht sehr leicht folgenderma-

fsen: Man giefst in die Flasche *a*, welche Zink und Wasser enthält, Schwefelsäure durch den Trichter *b* hinein, und entwickelt so auf die bekannte Weise einen langsamen Strom von Wasserstoffgas. Dieses entweicht durch eine rechtwinklicht gebogene Glasröhre, die zwei Kugeln *c c* enthält, worin sich die Feuchtigkeit des Gases gröfstentheils verdichtet; um es vollkommen zu trocknen, leitet man es noch durch eine Glasröhre *d*, die mit Chlorcalcium gefüllt ist, und läfst es dann durch die Glas-



kugel *g* über das Kobaltoxyd strömen. An die Glaskugel *g*, die von starkem, schwer schmelzbarem Glase sein mufs, sind zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet. Sie ist leer gewogen worden; nachdem das Oxyd hineingebracht ist, und die angelötheten Glasröhren mit der Fahne einer Feder von den zurückgebliebenen Oxydtheilchen gereinigt worden sind, hat man sie wieder gewogen, um dadurch die Menge des Oxyds zu erfahren, die zum Versuche angewandt wird. Die verschiedenen Theile des Apparats sind durch Cautschuckröhren verbunden.

Wenn der ganze Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt ist, fängt man an die Kugel *g* mit dem Kobaltoxyde langsam zu erhitzen; allmählig verstärkt man die Hitze aber so, dafs die Kugel stark glüht. Diese starke Glühhitze ist nothwendig, weil sonst das reducirte Kobalt sich beim Zutritt der atmosphärischen Luft pyrophorisch

entzünden könnte. Es erzeugt sich Wasser, das zum Theil mit dem überflüssigen Wasserstoffgase entweicht, zum Theil aber als Tropfen in der hintern Glasröhre der Kugel *g* sich absetzt, von wo man es durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe vertreibt. Wenn sich kein Wasser mehr erzeugt, so ist alles Kobaltoxyd in Metall verwandelt worden; man hört dann auf die Kugel zu erhitzen, doch wird während des Erkaltens über das regulinische Kobalt noch Wasserstoffgas geleitet.

Nach dem gänzlichen Erkalten wird die Kugel *g* mit dem reducirten Kobalt gewogen. Man muſs vor dem Wägen die Kugel eine Zeit lang hindurch so geneigt wie möglich halten, ohne daſs doch etwas vom reducirten Kobalt herausfallen kann. Die Kugel ist vor der Reduction, mit asmosphärischer Luft gefüllt, gewogen worden; nach der Reduction enthält sie aber Wasserstoffgas, und das Gewicht derselben ist daher leichter, wenn man nicht das Wasserstoffgas durch kalte atmosphärische Luft hat verdrängen lassen. Durch die Wägung erfährt man die Menge von Metall in der gewogenen Menge des angewandten Oxyds, indem der Gewichtsunterschied der beiden letzten Wägungen die Menge des Sauerstoffs anzeigt, die im Kobaltoxyde enthalten war. Aus dem Verhältniſs des Metalles und Sauerstoffs in der untersuchten Quantität von Oxyd berechnet man den Gehalt beider in der ganzen Menge von Oxyd, weil nicht die ganze Menge zur Reduction angewandt werden konnte. War in der untersuchten Substanz das Kobalt als Oxyd enthalten, so berechnet man die Menge desselben aus der Menge des erhaltenen Metalles.

Wenn das zur Reduction angewandte Kobaltoxyd nicht vollkommen gut ausgesüſst worden ist und fremdartige Beimengungen, vorzüglich Thonerde, enthält, so entzündet sich das reducirte Metall beim Zutritt der atmosphärischen Luft pyrophorisch, wenn es auch vorher sehr stark geglüht worden ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali fällt das Kobaltoxyd aus seinen Auflösungen, selbst auch, wenn man es damit kocht, und sie auch keine ammoniakalische Salze enthalten, nicht so vollständig, wie reines Kali; durch dieses Fällungsmittel kann es aber bei gehöriger Vorsicht so vollkommen niedergeschlagen werden, dafs in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak keine Spur von Kobaltoxyd mehr zu entdecken ist.

Sind in der Flüssigkeit, aus welcher das Kobaltoxyd gefällt werden soll, freies Ammoniak und ammoniakalische Salze enthalten, so kann es nicht durch Kali niedergeschlagen werden. Man kann zwar die Auflösung mit einer gehörigen Menge von kohlensaurem Kali versetzen, und dann durch Abdampfen die ammoniakalischen Salze nach und nach zerstören; doch diese Methode ist, besonders wenn die Menge der ammoniakalischen Salze bedeutend ist, ziemlich umständlich, und giebt doch kein genaues Resultat, selbst wenn das Abdampfen bis zur Trocknifs fortgesetzt wird; denn das Kobaltoxyd wird durch kohlensaure Alkalien nicht vollständig gefällt. Durch das Abdampfen bis zur Trocknifs verwandelt sich das Oxyd in Superoxyd.

Besser und kürzer ist es daher, in diesen Fällen das Kobaltoxyd durch Schwefelwasserstoff - Ammoniak als Schwefelkobalt niederzuschlagen. Die Auflösung des Oxyds mufs neutral sein, oder kann auch ammoniakalisch gemacht werden, denn das Schwefelkobalt ist in freien Alkalien durchaus unauflöslich. Das Schwefelkobalt fällt als ein schwarzer Niederschlag, der minder voluminös als der des Schwefeleisens ist, und sich nicht so leicht, wie dieser, an der Luft oxydirt. Zum Aussüfsen des Schwefelkobalts bedient man sich eines Wassers, das mit etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt ist, was besser ist, als reines Wasser dazu anzuwenden.

Um die Menge des Kobalts im Schwefelkobalt zu erfahren, trocknet man den Niederschlag, und schüttet

ihn, nachdem man ihn so viel wie möglich vom Filtrum getrennt hat, in ein Becherglas. Das Filtrum verbrennt man auf dem Deckel eines Platin- oder kleinen Porcellantiegels zu Asche, und bringt diese ebenfalls in das Becherglas zum Kobaltoxyd. Man digerirt das Schwefelkobalt warm mit Schwefelsäure oder mit Königswasser so lange, bis das Kobalt sich ganz darin aufgelöst hat, und nur Schwefel von ganz gelber Farbe ungelöst zurückgeblieben ist. Chlorwasserstoffsäure allein vermag das Schwefelkobalt nicht zu zersetzen. Man verdünnt dann die Auflösung mit Wasser, filtrirt sie und süfst den Rückstand aus; darauf fällt man aus der Auflösung das Kobaltoxyd durch Kaliauflösung. Das erhaltene Oxyd wird geglüht und gewogen, alsdann reducirt man einen Theil davon durch Wasserstoffgas, und berechnet aus der darin gefundenen Menge von Metall die Quantität desselben in der ganzen Menge des erhaltenen Oxyds. — Man darf nicht das Filtrum mit dem Schwefelkobalt mit Salpetersäure oder Königswasser digeriren, weil durch längere Einwirkung dieser Säuren auf das Filtrum so viel organische Materie aufgelöst wird, dafs die nachherige Fällung des Kobaltoxyds durch Kali nicht vollständig mehr geschehen kann.

Bestimmung des Kobaltsuperoxyds. — Das Superoxyd des Kobalts wird, wie das Oxyd, durch Wasserstoffgas bei erhöhter Temperatur zu Metall reducirt. Ist das Superoxyd mit andern Oxyden verbunden, von denen es nur in Auflösungen getrennt werden kann, so mufs die Substanz in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden. Wird sie damit anhaltend erhitzt, so verwandelt sich das Kobaltsuperoxyd, unter Chlorentwickelung, in Chlorkobalt. Aus der Auflösung kann dann Kobaltoxyd durch Kali gefällt werden.

Die Trennung des Kobaltoxyds von andern Substanzen ist oft mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Von mehreren kann es nicht mit grofser Schärfe geschieden werden.

Trennung des Kobaltoxyds vom Zinkoxyd. — Vom Zinkoxyd kann das Kobaltoxyd nicht durch reine Kaliauflösung getrennt werden, auch dann nicht, wenn man die Auflösung beider mit einem grofsen Ueberschusse derselben kocht. Das Zinkoxyd wird zwar dadurch aufgelöst, aber das ungelöst zurückbleibende Kobaltoxyd enthält noch immer eine grofse Menge Zinkoxyd, welches durch kein Uebermaafs des Kali's davon geschieden werden kann.

Die beste Methode, beide Oxyde von einander zu scheiden, besteht darin, dafs man sie in essigsaure Salze verwandelt, und aus der Auflösung derselben, zu welcher man noch freie Essigsäure hinzufügen mufs, das Zinkoxyd vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink fällt. Das Kobaltoxyd bleibt aufgelöst, doch nur wenn hinreichende freie Essigsäure in der Auflösung ist; denn aus einer neutralen essigsauren Auflösung wird das Kobaltoxyd vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkobalt gefällt. Es ist nothwendig, dafs aufser Essigsäure keine andere Säure in der Flüssigkeit sei, weil bei Gegenwart unorganischer Säure das Zinkoxyd nicht vollständig durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. — Wie man die Oxyde am besten in essigsaure Salze verwandelt, geschieht auf dieselbe Weise, wie es bei der Trennung des Zinkoxyds vom Manganoxydul gezeigt worden ist (S. 111.).

Trennung des Kobaltoxyds vom Eisenoxyd. — Vom Eisenoxyd trennt man das Kobaltoxyd auf dieselbe Weise, wie man Manganoxydul vom Eisenoxyd trennt. Man setzt zu der Auflösung beider, besonders wenn wenig Eisenoxyd zugegen ist, Chlorwasserstoff-Ammoniak, das, in hinreichender Menge zu einer Auflösung von Kobaltoxyd gesetzt, die Fällung desselben durch Ammoniak verhindert. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Die Auflösung wird alsdann mit Ammoniak unter denselben Vorsichtsmaafsregeln gesättigt, wie sie S. 18. angegeben sind. Man fällt alsdann das Eisenoxyd durch ein

neutrales bernsteinsaures Alkali, und behandelt das bernsteinsaure Eisenoxyd auf die Weise, wie sie oben beschrieben ist. Aus der vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man nun die Menge des Kobaltoxyds; man fällt es durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelkobalt, und behandelt dieses so, wie es oben angegeben worden ist.

Es werden oft beide Oxyde blofs durch Ammoniak getrennt; dann mufs man aber zu der Flüssigkeit sehr viel Chlorwasserstoff-Ammoniak setzen. Ist die Auflösung sehr sauer, so hat man dies nicht nöthig. Diese Methode, das Eisenoxyd durch Ammoniak und nicht durch bernsteinsaures Ammoniak zu fällen, und es dadurch vom Kobaltoxyde zu trennen, ist besonders dann anzuwenden, wenn die Menge des Eisenoxyds gegen die des Kobaltoxyds sehr gering ist; doch ist diese Methode lange nicht so genau, wie die erstere. Durch beide Methoden indessen erhält man das Eisenoxyd nicht durchaus frei von jeder Spur von Kobaltoxyd, welche im Eisenoxyd durch das Löthrohr zu entdecken ist.

Die Methode, Kobaltoxyd und Eisenoxyd vermittelst kohlensaurer Baryterde von einander zu trennen, ist weniger anwendbar, als die Trennung anderer Oxyde vom Eisenoxyd vermittelst derselben. Wenn die Auflösung beider Oxyde in der Kälte mit einem Ueberschusse von kohlensaurer Baryterde behandelt wird, so wird mit dem Eisenoxyd Kobaltoxyd niedergeschlagen, und zwar mehr als man, selbst bei Untersuchungen, die nicht den höchsten Grad von Genauigkeit zu erreichen brauchen, vernachlässigen darf.

T r e n n u n g d e s K o b a l t o x y d s v o m E i s e n o x y d u l. — Hat man Eisenoxydul vom Kobaltoxyd zu trennen, so mufs man das Eisenoxydul entweder durch Salpetersäure, oder bei verdünnten sauren Auflösungen durch einen Strom von Chlorgas, vor der Trennung in Oxyd verwandeln.

T r e n n u n g d e s K o b a l t o x y d s v o m M a n g a n-

oxydul. — Die Trennung des Kobaltoxyds vom Manganoxydul ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Sie gelingt nur auf die Weise, dafs man beide Oxyde in Chlormetalle umändert, und diese mit Wasserstoffgas behandelt, wodurch das Chlorkobalt, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas, zu metallischem Kobalt reducirt wird, während das Chlormangan unverändert bleibt.

Man schlägt zuerst beide Oxyde gemeinschaftlich nieder; dies kann durch reine Kaliauflösung geschehen, wenn in der Auflösung nicht ammoniakalische Salze oder freies Ammoniak enthalten sind. Ist dies der Fall, so mufs man sich des kohlensauren Kali's bedienen, und die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse desselben bis zur Trocknifs abdampfen. Man kann auch, was besser ist, beide Oxyde gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak aus einer neutralen oder ammoniakalischen Auflösung fällen, die Schwefelmetalle durch Salpetersäure zersetzen, und dann aus der salpetersauren Auflösung die Oxyde beider Metalle durch Kaliauflösung fällen.

Die ausgesüfsten Oxyde werden geglüht und gewogen. Man bringt davon so viel, als man nöthig glaubt, in eine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und leitet darüber, während die Kugel erhitzt wird, Chlorwasserstoffgas, um die Oxyde in Chlormetalle zu verwandeln. Zur Entwickelung des Chlorwasserstoffgases bedient man sich eines Apparates, wie er S. 116. abgebildet ist; nur wird in die Flasche *a* trocknes Chlornatrium geschüttet, und man giefst, aber nur nach und nach, durch den Trichter *b* concentrirte Schwefelsäure. Damit das Chlorwasserstoffgas nicht aus dem Trichter *b* entweiche, ist es nur nöthig, einen Glasstab in denselben zu stecken, der nur bis zu dem Anfange des langen Schenkels des Trichters reicht. Man wählt einen Glasstab von solcher Dicke, dafs die in den Trichter *b* gegossene Schwefelsäure nur tropfenweise in die Flasche *a* fallen kann. Durch diese einfache Vorrichtung wird

die Anwendung eines sogenannten Sicherheitstrichters ganz entbehrlich. Will man eine gröfsere Menge von Schwefelsäure zu dem Chlornatrium gelangen lassen, so braucht man nur für einen Augenblick den Glasstab im Trichter etwas in die Höhe zu ziehen; doch ist dies in den meisten Fällen nicht nöthig und nicht anzurathen, weil dadurch eine zu starke Entwickelung von Chlorwasserstoffgas und ein Schäumen entsteht, wodurch die Masse aus der Flasche *a* steigen könnte.

Das Chlorwasserstoffgas wird, um es zu trocknen, durch eine Glasröhre *d* geleitet, welche mit Chlorcalcium angefüllt ist, und geht dann über die Oxyde, welche in der Glaskugel *g* liegen, und die man durch die Flamme einer Spirituslampe erhitzt, um sie in Chlormetalle zu verwandeln. Es dauert indessen sehr lange, ehe die Oxyde in Chlormetalle vollständig verwandelt werden. Es wäre daher weit vortheilhafter, die Oxyde durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle zu verwandeln; es ist indessen nicht möglich, eine bestimmte Menge davon mit Genauigkeit in eine Glaskugel zu bringen.

Ist die Umwandlung in Chlormetalle geschehen, so vertauscht man die Flasche *a* mit einer andern, aus welcher Wasserstoffgas vermittelst Zink, Wasser und concentrirter Schwefelsäure entwickelt werden kann, und leitet dieses Gas über die Chlormetalle, während die Kugel, worin diese sich befinden, stark erhitzt wird. Die Entwickelung des Wasserstoffgases wird nicht eher unterbrochen, als bis nur unbedeutende Mengen von Chlorwasserstoffgas sich noch entwickeln; man kann es nie dahin bringen, dafs die Entwickelung von Chlorwasserstoffgas ganz aufhört; denn wenn auch das Chlorkobalt vollständig reducirt worden ist, so entwickeln sich noch höchst unbedeutende Spuren von Chlorwasserstoffgas aus dem Chlormangan, welches zwar durch das Wasserstoffgas nicht reducirt wird, doch bei starker Hitze das Glas angreift. Sobald daher nur unbedeutende weifse Nebel

entstehen, wenn ein Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, an das Ende des Apparats gehalten wird, so läfst man die Glaskugel erkalten, während die Entwickelung von Wasserstoffgas noch nicht aufhört.

Nach dem gänzlichen Erkalten bringt man die Glaskugel in Wasser, wodurch Chlormangan aufgelöst wird und fein zertheiltes metallisches Kobalt ungelöst zurückbleibt. Das Chlormangan wird indessen nicht vollständig aufgelöst, sondern es bleiben davon noch braune Flocken zurück, die sich vermehren, wenn die Auflösung lange der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibt. Diese Flocken werden aber durch wenige Tropfen Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Da sie länger im Wasser suspendirt bleiben, als das metallische Kobalt, so kann man sie mit der Chlormanganauflösung hiervon abgiefsen. Das Kobalt wird nun noch mit Wasser übergossen, das durch einige Tropfen äufserst verdünnter Chlorwasserstoffsäure sehr schwach sauer gemacht worden ist, wodurch die zurückgebliebenen Spuren von Mangan völlig aufgelöst werden, während das Kobalt unangegriffen bleibt. Man giefst dies Wasser aber bald davon ab, und süfst das Kobalt noch durch reines Wasser völlig aus. Es kann auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und bei sehr mäfsiger Hitze schnell getrocknet und dann gewogen werden. Will man sicherer gehen, so erhitzt man einen gewogenen Theil davon in Wasserstoffgas auf die Weise, wie es S. 116. gezeigt worden ist. — Aus der Auflösung des Chlormangans fällt man durch kohlensaures Alkali kohlensaures Manganoxydul auf die Weise, wie es oben, S. 63., angegeben worden ist.

Döbereiner (Annalen der Pharmacie, Bd. XIV. S. 245.) hat folgende Methode angegeben, um Kobalt vom Mangan zu scheiden. Man verwandelt beide in Chlormetalle, löst diese in wasserfreiem Weingeist auf, und setzt der gesättigten Auflösung die 15- bis 20fache Volummenge reinen Aethers zu. Das Manganchlorür wird

dadurch pulverig gefällt, während das Kobaltchlorid aufgelöst bleibt. Gieſst man von dem pulverigen Niederschlage die blaue Auflösung ab, löst dann denselben in der kleinsten Menge wasserfreien Alkohols auf, und vermischt die Auflösung wieder mit einer groſsen Menge Aether, so wird alles anhängende Kobaltchlorid aufgelöst, und das Manganchlorür bleibt, nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation, rein zurück. Es ist hierbei nöthig, daſs man zur Fällung des Manganchlorürs alkoholfreien Aether anwendet, und die Mischung immer 6 bis 12 Stunden hindurch stehen lasse, ehe man die kobaltchloridhaltige Flüssigkeit von dem Niederschlage trennt.

Trennung des Kobaltoxyds von der Thonerde. — Von der Thonerde könnte man das Kobaltoxyd durch reine Kaliauflösung trennen, wodurch dieses gefällt wird, während die Thonerde aufgelöst bleibt.

Trennung des Kobaltoxyds von der Talkerde. — Von der Talkerde trennt man es am besten auf folgende Weise: Man setzt zu der Auflösung beider so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak, daſs durch hinzugesetztes Ammoniak weder Talkerde noch Kobaltoxyd gefällt wird. Hat man eine saure Auflösung, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Man versetzt die Auflösung alsdann mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak; das hierdurch gefällte Schwefelkobalt wird filtrirt und mit Wasser, zu dem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist, ausgesüſst. Um die Menge des darin befindlichen Kobalts zu bestimmen, behandelt man es auf die Weise, wie es oben beschrieben worden ist. — Aus der vom Schwefelkobalt abfiltrirten Flüssigkeit wird die Talkerde quantitativ bestimmt, nachdem durch eine Säure das überschüssig hinzugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak zerstört worden ist.

Es ist indessen zu bemerken, daſs, nach Berzelius, diese Trennung nicht ganz so scharf ist, wie man

gewöhnlich annimmt. Mit dem Schwefelkobalt fällt oft etwas Schwefelmagnesium nieder, besonders wenn das Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht einen Ueberschufs an Schwefel oder Schwefelwasserstoff enthält. Die Gegenwart der Talkerde kann man, wenn das Schwefelkobalt in Kobaltoxyd verwandelt worden ist, in diesem leicht übersehen. Es ist gut, das Kobaltoxyd in Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung zur Trocknifs zu verdampfen, und die trockene Masse bei einer Temperatur zu erhitzen, welche noch nicht bis zum sichtbaren Glühen geht. Dadurch erhält man Kobaltsuperoxyd, und die Talkerde läfst sich mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure ausziehen. Letzteres ist vorzuziehen, weil man blofs die Lösung bis zur Trocknifs abzudampfen und zu glühen braucht, um reine Talkerde zu erhalten. Diese Scheidungsmethode ist indessen nicht vollständig; und es hält schwer, aus einem Kobaltoxyd, das Talkerde enthält, letztere vollständig auszuziehen, ohne nicht etwas Kobaltoxyd zugleich aufzulösen.

Wenn man das Kobaltoxyd und die Talkerde als neutrale essigsaure Salze erhalten kann, so können sie aus der verdünnten Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden. Ist keine freie Essigsäure vorhanden, so kann das Kobaltoxyd ziemlich vollständig als Schwefelkobalt gefällt werden; die Talkerde bleibt aufgelöst.

Trennung des Kobaltoxyds von der Kalkerde. — Von der Kalkerde trennt man das Kobaltoxyd durch oxalsaures Ammoniak. Die Auflösung beider wird mit so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt, dafs ein Ueberschufs von hinzugesetztem Ammoniak kein Kobaltoxyd fällt. Hat man eine saure Auflösung, so ist dieser Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak nicht nöthig. Man fällt nun durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde, und schlägt dann aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit das Kobaltoxyd auf die Weise, wie

es oben angegeben worden ist, nieder. Hierbei ist aber nothwendig, die oxalsaure Kalkerde sehr schnell zu filtriren, und den Zutritt der Luft so viel wie möglich davon abzuhalten, damit in der ammoniakalischen Flüssigkeit das Kobaltoxyd sich nicht höher oxydirt.

Da das oxalsaure Kobaltoxyd nur durch eine grofse Menge von Ammoniak aufgelöst wird, so ist diese Methode, um Kalkerde von Kobaltoxyd zu trennen, obgleich sie gewöhnlich angewandt wird, nicht zu empfehlen. Ein besseres Resultat erhält man auf folgende Weise: Zu der ammoniakalischen Auflösung beider Substanzen setzt man Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wodurch das Kobaltoxyd als Schwefelkobalt gefällt wird. Man filtrirt dies schnell, und verhindert beim Filtriren so viel wie möglich den Zutritt der atmosphärischen Luft, damit das Schwefelkobalt nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt wird; darauf wird es mit Wasser, zu dem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist, ausgesüfst. In der vom Schwefelkobalt abfiltrirten Flüssigkeit zerstört man durch Chlorwasserstoffsäure das überschüssig hinzugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und scheidet alsdann die Kalkerde daraus. Hierbei ist es gut, in einer Flasche, die verkorkt werden kann, das Schwefelkobalt sich erst gehörig absetzen zu lassen und dann zu filtriren, damit die in der Auflösung enthaltene Kalkerde schnell durch's Filtrum läuft, ehe sich noch in ihr durch den Zutritt der atmosphärischen Luft kohlensaure Kalkerde bilden kann.

Trennung des Kobaltoxyds von der Strontianerde. — Von der Strontianerde trennt man das Kobaltoxyd auf eine ähnliche Weise, wie man die Kalkerde von demselben trennt. Man könnte auch die Trennung durch Schwefelsäure bewirken.

Trennung des Kobaltoxyds von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man das Kobaltoxyd ohne Schwierigkeiten durch Schwefelsäure. Aus der von

der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Kobaltoxyd durch reines Kali.

Trennung des Kobaltoxyds von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man das Kobaltoxyd auf die Weise, dafs man zu der neutralen oder ammoniakalischen Auflösung Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt, und dadurch Schwefelkobalt fällt. In der abfiltrirten Flüssigkeit zerstört man erst den Ueberschufs des hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniaks durch eine Säure, und bestimmt dann die Menge des Alkali's auf die bekannte Weise.

XVIII. Nickel.

Bestimmung des Nickels und des Nickeloxyds. — Das Nickeloxyd wird aus seinen Auflösungen, wie das Kobaltoxyd, am besten durch reine Kaliauflösung niedergeschlagen. Es fällt als ein apfelgrüner, voluminöser Niederschlag so vollständig, dafs in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Spuren von Nickeloxyd mehr entdeckt werden können, wenn bei der Fällung die gehörige Vorsicht beobachtet, und vorzüglich, wenn das Ganze erhitzt worden ist. Der Niederschlag ist schwer auszusüfsen, weshalb dazu heifses Wasser angewandt werden mufs. Nach dem Aussüfsen wird er getrocknet, geglüht und gewogen. Durch das Glühen wird er schwarz; er besteht dann aus reinem Oxyd, das bei mehrmaligem Glühen und Erkalten keine Gewichtsveränderung erleidet. Es ist daher nicht nöthig, das geglühte Nickeloxyd durch Wasserstoffgas zu reduciren, was beim Kobaltoxyd erforderlich ist.

Zum Fällen des Nickeloxyds mufs man sich immer des reinen Kali's bedienen, weil es durch kohlensaures Kali oder kohlensauren Natron nicht so vollständig gefällt wird.

Reines Kali schlägt das Nickeloxyd nicht nur aus

Auf-

Auflösungen, die Chlorwasserstoff-Ammoniak oder andere ammoniakalische Salze enthalten, vollkommen und zwar schon in der Kälte nieder, sondern es fällt dasselbe auch aus Auflösungen, die freies Ammoniak enthalten. Durch dieses Verhalten gegen Kali unterscheidet sich das Nikkeloxyd sehr vom Kobaltoxyde.

Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak kann das Nikkeloxyd nicht so gut wie das Kobaltoxyd aus neutralen oder ammoniakalisch gemachten Auflösungen gefällt werden, denn Schwefelnickel ist etwas auflöslich in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, womit es eine braune, und im concentrirten Zustande eine ganz undurchsichtige Auflösung bildet. Wenn diese Auflösung abgedampft wird, so schlägt sich zwar, nach Berzelius (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXII. S. 166.), ein Theil des Schwefelnickels wieder nieder, aber ein anderer Theil wird oxydirt und bleibt in der Auflösung.

Die Fällung des Nickeloxyds als Schwefelnickel, aus seinen neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen, glückt noch am besten auf folgende Weise: Man versetzt die mit vielem Wasser verdünnte Flüssigkeit in einem Becherglase mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, vermeidet dabei aber einen sehr grofsen Ueberschufs desselben; alsdann bedeckt man das Glas mit Löschpapier und läfst es an einem sehr gelinde erwärmten Orte einige Zeit stehen. Der Ueberschufs des hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniaks wird durch den Sauerstoff und durch die Kohlensäure der atmosphärischen Luft langsam zerstört, während das gefällte Schwefelnickel noch nicht oxydirt wird. Wenn die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht mehr bräunlich gefärbt ist, filtrirt man das Schwefelnickel und süfst es schnell mit Wasser aus, zu welchem sehr wenig Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Bei gehöriger Vorsicht glückt es, die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit frei von Nickel zu erhalten.

Es gelingt nie, oder doch nur höchst selten, den Ueberschufs des zur Nickeloxydauflösung hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniaks durch eine schwache Säure, z. B. durch Essigsäure, vollständig zu zerstören, ohne zugleich etwas des gefällten Schwefelnickels zu zersetzen. So wie die geringste Menge dieser Säure im Ueberschusse hinzugefügt wird, enthält gleich die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit aufgelöstes Nickeloxyd.

Das erhaltene Schwefelnickel wird wie das entsprechende Schwefelkobalt behandelt, um es in Nickeloxyd zu verwandeln (S. 119.). Wie das Schwefelkobalt wird auch das Schwefelnickel nicht durch Chlorwasserstoffsäure allein zersetzt.

Bestimmung des Nickelsuperoxyds. — Das Superoxyd des Nickels wird durch's Glühen in Nickeloxyd verwandelt. Es kann auch durch Erwärmung mit Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwickelung aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch Kalilösung Nickeloxyd gefällt werden.

Trennung des Nickeloxyds vom Kobaltoxyd. — Die Trennung des Nickeloxyds vom Kobaltoxyd ist mit Schwierigkeiten verknüpft; es haben die berühmtesten Chemiker dafür Methoden vorgeschlagen, die mehr oder weniger passend sind. Es kann hier nicht davon die Rede sein, wie man überhaupt Nickeloxyd frei von Kobaltoxyd darstellt, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, ob auch die ganze Menge des Nickeloxyds erhalten wird; sondern nur davon, wie die quantitative Trennung beider Oxyde am besten bewerkstelligt werden kann.

Die beste Methode ist die von Phillips, deren sich Berzelius (Schweigger's Jahrbuch, B. XXXII. S. 171.) bedient. Man löst danach beide Oxyde in einer Säure auf, und übersättigt die Auflösung mit Ammoniak. Fällt dadurch etwas Kobaltoxyd, so war die Menge des gebildeten ammoniakalischen Salzes nicht hinreichend; man

macht daher die Auflösung von Neuem sauer und übersättigt sie wieder mit Ammoniak. Man kann auch gleich zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzusetzen, und sie dann mit Ammoniak übersättigen, wodurch kein Niederschlag mehr entstehen wird. Die Auflösung ist gewöhnlich blau, selbst wenn die Menge des Kobaltoxyds gröfser ist, als die des Nickeloxyds. Man verdünnt die Auflösung mit vielem Wasser. Je gröfser die Menge des Kobaltoxyds in der Auflösung ist, desto mehr Wasser mufs hinzugesetzt werden; doch mufs man dieses vorher kochen, um es von aller atmosphärischen Luft zu befreien.

Die verdünnte Auflösung wird noch heifs in ein Glas gebracht, das verkorkt werden kann, alsdann setzt man reine Kaliauflösung hinzu und verschliefst das Gefäfs. Durch das Kali wird aus der ammoniakalischen Auflösung nur Nickeloxyd gefällt; das Kobaltoxyd bleibt vollständig aufgelöst. Hat die Auflösung durch Kaliauflösung vollständig die blaue Farbe verloren und sich hell- oder dunkelroth vom aufgelösten Kobaltoxyde gefärbt, so kann man vermuthen, dafs die Menge des hinzugesetzten Kali's hinreichend gewesen ist.

Wenn das Nickeloxyd sich vollständig gesetzt hat, wird die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filtrum gegossen; darauf bringt man das Nickeloxyd ebenfalls auf's Filtrum und süfst es mit heifsem Wasser aus. Die Verdünnung der Auflösung beider Oxyde mit luftfreiem Wasser ist deshalb nothwendig, weil sich in einer ammoniakalischen Auflösung etwas Kobaltoxyd leicht in Superoxyd verwandelt, das als ein schwarzes Pulver niederfällt und das Nickeloxyd verunreinigt. Je mehr die Auflösung verdünnt ist, desto weniger leicht oxydirt sich das Kobaltoxyd höher.

Die Menge des Kali's, welche zur Fällung des Nickeloxyds in diesem Falle erfordert wird, ist oft sehr bedeutend, wenn die Menge des Ammoniaks in der Auflö-

sung sehr grofs ist. Man mufs deshalb, wenn man zu der ammoniakalischen Flüssigkeit Kali gesetzt, und dadurch keinen Niederschlag erhalten hat, mit dem Zusetzen des Fällungsmittels fortfahren, und nicht zu schnell die Meinung fassen, dafs kein Nickeloxyd in der Auflösung vorhanden sei. Je mehr Chlorwasserstoff-Ammoniak in der Flüssigkeit enthalten war, und je mehr man Kali zur Fällung des Nickeloxyds bedarf, um so reiner erhält man dasselbe vom Kobaltoxyd.

Aus der vom Nickeloxyd abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man nun das Kobaltoxyd am besten dadurch, dafs man es durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt, und das erhaltene Schwefelkobalt auf die Weise behandelt, wie es S. 118. angegeben worden ist.

Ist in der Auflösung Talkerde, aufser den Oxyden des Kobalts und des Nickels, enthalten, so gelingt die Trennung, nach Berzelius, nicht, weil aus der ammoniakalischen Auflösung durch Kalilösung Kobaltoxyd-Talkerde gefällt wird, welche eine grüne Farbe, wie die des Nickeloxyds, hat. Es hängt dann von der Menge der Talkerde ab, ob noch etwas oder gar kein Kobaltoxyd in der Auflösung zurückbleibt.

Aufser dieser Methode von Phillips bedient man sich häufig zur Trennung der Oxyde des Kobalts und des Nickels einer Methode, welche von Laugier herrührt. Sie eignet sich indessen nur in dem Falle, wenn die Menge des Nickeloxyds äufserst gering gegen die des Kobaltoxyds ist, und dann ist sie zu empfehlen. Man fällt beide Oxyde durch Kalilösung aus ihrer Auflösung, und übergiefst sie mit einer Auflösung von Oxalsäure, wodurch sie in oxalsaure Salze verwandelt werden, die in einem Ueberschusse von Oxalsäure fast unlöslich sind, weshalb die über den Salzen stehende Flüssigkeit abgegossen, oder für sich abgedampft, und der Rückstand den Salzen hinzugefügt werden kann. Die Salze werden sodann in einem Ueberschusse von Ammoniak aufgelöst,

die Auflösung mit Wasser verdünnt, und längere Zeit bei der gewöhnlichen Temperatur stehen gelassen, wodurch das freie Ammoniak nach und nach sich verflüchtigt. In dem Maafse, dafs dies geschieht, scheidet sich das Nickelsalz mit grüner Farbe aus, während das Kobaltsalz aufgelöst bleibt. Man giefst die tief rosenrothe Flüssigkeit in ein anderes Glas, und läfst sie in demselben wiederum stehen, um zu sehen, ob grünes Nickelsalz sich von derselben absondert. Geschieht dies nicht, so hat sich alles Nickelsalz abgeschieden, und die rothe Flüssigkeit ist frei von Nickel.

Das ausgeschiedene Nickelsalz ist indessen nicht frei von Kobalt. Am besten ist es, es in Ammoniak aufzulösen, und nach der Methode von Phillips in der Auflösung die Oxyde des Nickels und Kobalts, vermittelst Kalilösung, zu trennen.

Aus sämmtlichen ammoniakalischen Kobaltauflösungen fällt man das Kobaltoxyd am besten als Schwefelkobalt vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Trennung des Nickeloxyds vom Zinkoxyd. — Will man beide Oxyde aus einer Auflösung dadurch scheiden, dafs man eine Auflösung von reinem Kali hinzusetzt, um das Zinkoxyd aufzulösen, so kann dadurch die Trennung nicht vollständig bewirkt werden, weil durch den gröfsten Ueberschufs des Kali's nicht alles Zinkoxyd aufgelöst wird, selbst dann nicht, wenn das Ganze gekocht wird. Das Zinkoxyd löst sich zwar im Kali auf, aber ein sehr grofser Theil desselben fällt mit dem Nickeloxyde nieder. Dasselbe findet auch statt, wenn beide Oxyde in Ammoniak aufgelöst worden sind; auch in diesem Falle bleibt, nach dem Zusatze einer Auflösung von Kali, Zinkoxyd zwar aufgelöst, aber das gefällte Nickeloxyd ist sehr zinkoxydhaltig.

Die Trennung beider Oxyde kann indessen, wie Smith (*Philosophical Magazine*, 1836, No. 43. S. 80.) gezeigt hat, auf die Weise geschehen, dafs man sie in

essigsaure Salze verwandelt, und aus der Auflösung, zu der noch freie Essigsäure hinzugefügt wird, das Zinkoxyd als Schwefelzink fällt. Man verfährt auf dieselbe Weise, wie bei der Trennung des Zinkoxyds vom Manganoxydul (S. 111.) und vom Kobaltoxyd (S. 120.). Wesentlich hierbei ist, dafs in der Auflösung keine starke Säure, nur Essigsäure allein, enthalten sei.

Befindet sich in der zu untersuchenden Verbindung Nickel und Zink im metallischen Zustande, wie dies z. B. der Fall ist bei mehreren Metalllegirungen, die in neueren Zeiten als Surrogate des Silbers gebraucht werden, so löst man sie in Salpetersäure oder in Königswasser auf, und fällt aus dieser Auflösung, unter gehöriger Vorsicht, durch kohlensaures Alkali die Oxyde, welche man in überschüssiger Essigsäure auflöst und durch Schwefelwasserstoffgas trennt.

Sind noch andere Metalle in der Verbindung enthalten, so werden diese auf andere Weise getrennt. Ist Kupfer noch zugegen, so scheidet man dieses davon nach einer Methode, die erst später beim Kupfer wird angegeben werden. — Man mufs hierbei immer darauf Rücksicht nehmen, dafs durch kohlensaures Alkali das Nickeloxyd nicht ganz vollständig gefällt wird.

Trennung des Nickeloxyds vom Eisenoxyd. — Das Eisenoxyd trennt man vom Nickeloxyd auf eine ähnliche Weise, wie es vom Kobaltoxyd getrennt wird. Man setzt gewöhnlich zur Auflösung beider, wenn sie eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoff-Ammoniak oder anderen ammoniakalischen Salzen enthält, Ammoniak, und fällt dadurch das Eisenoxyd, das schnell abfiltrirt und ausgesüfst wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Nickeloxyd durch Kaliauflösung.

Man erhält ein besseres Resultat, wenn man durch bernsteinsaures Alkali das Eisenoxyd vom Nickeloxyd auf ähnliche Weise trennt, wie vom Manganoxydul und Kobaltoxyd (S. 78. und S. 121.).

Die beste Methode indessen, das Eisenoxyd vom Nickeloxyde zu trennen, ist die von Fuchs, vermittelst kohlensaurer Kalkerde, oder besser vermittelst kohlensaurer Baryterde, weil letztere von nicht gefälltem Nickeloxyd leichter zu trennen ist, als die Kalkerde. Man befolgt dabei die Vorsichtsmaafsregeln, die S. 82. bei der Trennung des Manganoxyduls vom Eisenoxyd angegeben sind.

Trennung des Nickeloxyds vom Eisenoxydul. — Hat man Eisenoxydul von Nickeloxyd zu trennen, so wird vor der Trennung das Eisenoxydul durch Erwärmung mit Salpetersäure in Eisenoxyd verwandelt.

Trennung des Nickeloxyds vom Manganoxydul. — Die Trennung des Manganoxyduls vom Nikkeloxyd ist sehr schwer; sie kann aber auf gleiche Weise, wie die Trennung des Manganoxyduls von dem Kobaltoxyde (S. 122.), bewerkstelligt werden.

Trennung des Nickeloxyds von der Thonerde und der Beryllerde. — Diese Erden trennt man vom Nickeloxyd durch reine Kaliauflösung, ungefähr eben so, wie vom Kobaltoxyde (S. 125.).

Trennung des Nickeloxyds von der Talkerde. — Da das Nickeloxyd sehr schwer vollständig durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelnickel gefällt werden kann, so hat die Trennung des Nickeloxyds von der Talkerde manche Schwierigkeiten. Am besten gelingt sie noch auf folgende Weise: Man setzt zu der Auflösung beider so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak, dafs hinzugefügtes Ammoniak keine Fällung hervorbringt; darauf schlägt man durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Nickeloxyd als Schwefelnickel nieder. Ist die Auflösung beider Oxyde sauer, so ist der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak unnöthig. Man vermeidet so viel wie möglich einen grofsen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und läfst das Ganze an einem gelinde erwärmten Orte, der atmosphärischen Luft ausge-

setzt, so lange stehen, bis das Schwefelnickel sich vollständig abgesondert hat; hierauf filtrirt man es und süfst es mit Wasser aus, zu welchem noch eine sehr geringe Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Das erhaltene Schwefelnickel wird so behandelt, wie es oben angeführt worden ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch eine Säure sauer gemacht und erwärmt; darauf filtrirt man sie wieder, und scheidet aus ihr die Talkerde.

Es ist hierbei das zu berücksichtigen, was S. 125. von der Trennung des Kobaltoxyds und der Talkerde gesagt worden ist. Sollte im erhaltenen Nickeloxyde noch Talkerde enthalten sein, so kann diese auf dieselbe Weise, wie es beim Kobaltoxyde gezeigt worden ist, erkannt und annähernd geschieden werden.

Kann man Talkerde und Nickeloxyd als neutrale essigsaure Salze erhalten, so können sie aus der verdünnten Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas getrennt werden, wodurch, wenn keine freie Essigsäure vorhanden ist, das Nickeloxyd ziemlich vollständig als Schwefelnickel gefällt werden kann, während die Talkerde aufgelöst bleibt.

Es gelingt nicht, die Talkerde von dem Nickeloxyd aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit durch Zusatz einer Auflösung von phosphorsaurem Natron zu trennen, wodurch die Talkerde niedergeschlagen wird; die so gefällte phosphorsaure Ammoniak-Talkerde enthält noch Nickeloxyd, das durch keinen Ueberschufs von Ammoniak davon getrennt werden kann, und wodurch das Talkerdesalz grünlich gefärbt wird.

Trennung des Nickeloxyds von der Kalkerde. — Von der Kalkerde trennt man das Nickeloxyd auf folgende Weise: Man macht die verdünnte Auflösung beider ammoniakalisch, fällt dann die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak, und filtrirt die oxalsaure Kalkerde schnell. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Nickeloxyd durch reine Kaliauflösung.

Trennung des Nickeloxyds von der Strontianerde und Baryterde. — Von der Strontianerde und Baryterde scheidet man das Nickeloxyd durch Schwefelsäure, wodurch beide Erden gefällt werden; aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch Kaliauflösung das Nickeloxyd.

Trennung des Nickeloxyds von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man das Nickeloxyd auf ähnliche Weise, wie von der Talkerde. — Oft kann man das Nickeloxyd von den Alkalien auf die Weise trennen, dafs man in trocknen Verbindungen durch einen Strom von Wasserstoffgas das Nickeloxyd zu metallischem Nickel reducirt, von welchem man durch Wasser die Alkalien oder die alkalischen Salze trennen kann. Dies geht besonders an, wenn die Basen als Chlormetalle vorhanden sind. Die alkalischen Chlormetalle werden durch's Wasserstoffgas nicht verändert, während das Chlornickel unter Entbindung von Chlorwasserstoffgas in metallisches Nickel verwandelt wird.

XIX. Cadmium.

Bestimmung des Cadmiums und des Cadmiumoxyds. — Man fällt das Cadmiumoxyd aus seinen Auflösungen am besten durch kohlensaures Kali, wodurch man einen weifsen Niederschlag erhält, der nach dem Trocknen geglüht wird; während des Glühens entweicht Kohlensäure und Wasser, und das Oxyd bleibt als ein braunes Pulver zurück. Da dieses von der Kohle reducirt, und dann leicht verflüchtigt werden kann, so mufs das Filtrum so viel wie möglich vom Oxyde gereinigt und für sich zu Asche verbrannt werden.

Kohlensaures Ammoniak schlägt das Cadmiumoxyd ziemlich, doch nicht ganz so vollständig nieder, wie kohlensaures Kali.

Trennung des Cadmiumoxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Um Cadmiumoxyd von den bisher abgehandelten Oxyden zu trennen, braucht man nur die Auflösung mit einer Säure, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, sauer zu machen, sie darauf mit vielem Wasser zu verdünnen, und durch die verdünnte Auflösung einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange streichen zu lassen, bis die Flüssigkeit vollkommen damit gesättigt ist, und noch stark danach riecht, wenn auch kein Schwefelwasserstoffgas mehr hindurch strömt. Es wird auf diese Weise Schwefelcadmium gefällt, das in einer verdünnten sauren Auflösung unauflöslich ist, während die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans aus sauren Auflösungen, auch wenn diese verdünnt sind, durch Schwefelwasserstoffgas nicht niedergeschlagen werden.

Will man auf diese Weise Zinkoxyd vom Cadmiumoxyd trennen, so mufs man zu der Auflösung mehr Säure hinzusetzen, als erforderlich ist, wenn die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Mangans davon getrennt werden sollen.

Auch die Auflösungen der Erden und der Alkalien werden durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert, und daher leicht dadurch vom Cadmiumoxyd getrennt.

Das gebildete Schwefelcadmium hat eine verschiedene Farbe, je nachdem die Auflösung, aus der es durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden ist, mehr oder weniger verdünnt war, und sieht daher bald orange, bald gelb aus. Man kann es auf einem gewogenen Filtrum filtriren und mit reinem Wasser aussüfsen; darauf kann man es sorgsam, bei einer höchst gelinden Wärme, so lange trocknen, bis es nach mehreren Wägungen nichts am Gewichte verliert. Aus dem Gewichte desselben berechnet man dann die Menge des Oxydes oder des Metalles, je nach-

dem in der untersuchten Substanz Oxyd oder Metall enthalten war.

Man mufs indessen, wenn die Behandlung auf diese Weise geschieht, überzeugt sein, dafs mit dem Schwefelcadmium kein überschüssiger Schwefel gefällt worden ist, denn dadurch würde das Gewicht des Schwefelcadmiums vermehrt werden. Die Verunreinigung durch Schwefel kann geschehen, wenn nach der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas die Auflösung sehr lange in Berührung mit atmosphärischer Luft steht; es setzt dann das im Wasser aufgelöste Schwefelwasserstoff Schwefel ab. Die Beimengung von Schwefel entsteht aber auch, wenn Eisenoxyd in der sauren Flüssigkeit, aus welcher das Schwefelcadmium gefällt werden soll, enthalten ist; das Eisenoxyd wird durch Schwefelwasserstoffgas zu Oxydul reducirt und bleibt aufgelöst, es wird aber dabei Schwefel abgesondert, der mit dem Schwefelcadmium niederfällt.

Rathsamer ist es daher immer, das gefällte Schwefelcadmium aufzulösen, und aus der Auflösung das Cadmiumoxyd durch kohlensaures Kali zu fällen. Man nimmt das Filtrum mit dem Schwefelcadmium noch feucht vom Trichter, übergiefst es in einem Glase mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und läfst es damit bei einer gelinden Wärme so lange digeriren, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoffgas mehr wahrzunehmen ist; darauf filtrirt man die Auflösung und fällt das Cadmiumoxyd.

Hat man das Cadmiumoxyd nun auf diese Weise von den andern Substanzen getrennt, so scheidet man diese aus der Auflösung, die vom Schwefelcadmium abfiltrirt worden ist; vorher mufs die Flüssigkeit aber sehr mäfsig so lange erwärmt werden, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. War Eisenoxyd vorhanden, so ist dieses, wie schon oben angeführt worden ist, in Oxydul verwandelt; man mufs es daher durch Salpetersäure oder durch Chlorgas wieder in Oxyd umändern.

Man kann auch das Cadmiumoxyd aus der neutra-

len oder ammoniakalischen Auflösung vollständig durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen; dann ist es aber nothwendig, den gebildeten Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, und das Cadmiumoxyd aus der Auflösung durch kohlensaures Kali zu fällen.

XX. Blei.

Bestimmung des Bleies und des Bleioxyds. — Das Bleioxyd wird am besten aus seinen Auflösungen durch oxalsaures Ammoniak gefällt, wobei, wie bei der Fällung der Kalkerde, die Auflösung entweder neutral, oder auch sehr schwach ammoniakalisch sein mufs. Das oxalsaure Bleioxyd glüht man nach dem Aussüfsen und Trocknen in einem kleinen, offnen, tarirten Porcellantiegel; es wird dadurch in Bleioxyd verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus die Menge des Bleies berechnet, wenn dies in der Verbindung als Metall enthalten gewesen ist.

Verbrennt man, wie man bei andern Niederschlägen zu thun pflegt, das Filtrum, worauf das oxalsaure Bleioxyd filtrirt worden ist, so kann durch die Kohle des Papiers etwas Bleioxyd reducirt werden. Man mufs daher das oxalsaure Bleioxyd so viel wie möglich vom Filtrum abmachen, und dieses besonders zu Asche verbrennen; vor dem Wägen wird dann diese Asche dem geglühten Niederschlage noch zugefügt. Das Verbrennen des Filtrums geschieht am besten in dem Porcellantiegel, ehe das oxalsaure Bleioxyd darin geglüht wird.

Dieselbe Vorsicht ist auch zu beobachten, wenn andere Bleiniederschläge, das schwefelsaure Bleioxyd ausgenommen, geglüht werden, was immer, wenn es sein kann, in kleinen, sehr dünnen Porcellantiegeln über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen mufs.

Man kann auch das Bleioxyd durch kohlensaures Ammoniak fällen, wobei die Flüssigkeit aber erwärmt

werden mufs. Enthält das zur Fällung bestimmte kohlensaure Ammoniak viel zweifach kohlensaures Ammoniak, so ist es gut, etwas reines Ammoniak hinzuzufügen, weil sonst das Bleioxyd nicht vollständig gefällt wird, indem Spuren davon, die indessen nur aufserordentlich gering sind, aufgelöst bleiben. Das erhaltene kohlensaure Bleioxyd wird, wie das oxalsaure Bleioxyd, in einem Porcellantiegel geglüht, wodurch es seine Kohlensäure verliert und sich in Oxyd verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt.

Will man das Bleioxyd als schwefelsaures Salz bestimmen, so ist es nöthig, die Auflösung, nachdem Schwefelsäure hinzugesetzt worden ist, bis zur Trocknifs abzudampfen, und den Rückstand so lange in einem Platintiegel zu erhitzen, bis die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist; das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd wird gewogen. Das Glühen kann in einem Platintiegel geschehen, wenn in dem schwefelsauren Bleioxyde keine organische Substanzen enthalten waren.

Das Blei in metallischem Zustande wird in seinen Verbindungen in Salpetersäure aufgelöst. In der Auflösung ist Bleioxyd enthalten, dessen Menge man nach den beschriebenen Methoden bestimmt, und daraus die des Bleies berechnet.

Bestimmung der Bleisuperoxyde. — Sie können durch's Glühen in Bleioxyd verwandelt werden. Sind sie in Substanzen enthalten, die nicht geglüht werden dürfen, so können sie durch längere Erwärmung mit Chlorwasserstoffsäure unter Chlorgasentwickelung in Chlorblei umgeändert werden. Dies kann durch vieles Wasser aufgelöst werden, wenn dadurch das Blei von andern Substanzen getrennt werden kann.

Trennung des Bleioxyds vom Cadmiumoxyd. — Bleioxyd und Cadmiumoxyd trennt man am besten auf die Weise, dafs man die Auflösung beider mit Schwefelsäure versetzt, dann bis zur Trocknifs abdampft und

den Rückstand so lange mäfsig erhitzt, bis die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist. Die trockene Masse wird darauf mit Wasser behandelt, wodurch das schwefelsaure Cadmiumoxyd aufgelöst wird, während das schwefelsaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt. Man süfst dies mit nur wenigem Wasser aus, weil es darin nicht ganz unauflöslich ist, alsdann trocknet und glüht man es; vor dem Glühen wird das Filtrum auf dem Deckel des Platintiegels verbrannt. Aus der Auflösung des schwefelsauren Cadmiumoxyds wird durch kohlensaures Kali das Cadmiumoxyd gefällt. — Diese Methode kann indessen kein aufserordentlich genaues Resultat geben, weil das schwefelsaure Bleioxyd nicht vollkommen unauflöslich im Wasser ist.

Trennung des Bleioxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Da das Bleioxyd aus der sauer gemachten verdünnten Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so ist dies die beste Methode, um es von den früher abgehandelten Substanzen zu trennen, da diese alle, das Cadmiumoxyd ausgenommen, durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung nicht niedergeschlagen werden. Am zweckmäfsigsten ist es dann, die Auflösung der Oxyde, wenn sie neutral ist, durch Salpetersäure, nicht durch Chlorwasserstoffsäure, sauer zu machen, weil durch diese ein Niederschlag in nicht sehr mit Wasser verdünnten Bleioxydauflösungen entstehen könnte. Man verdünnt die saure Auflösung mit Wasser, und leitet einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange hindurch, bis sie vollständig damit gesättigt ist.

Im Anfange, wenn erst wenige Blasen des Gases durch die Flüssigkeit geleitet sind, kann der gebildete Niederschlag rothbraun erscheinen, wenn in der Auflösung Chlorwasserstoffsäure, oder selbst auch Eisenoxyd

enthalten ist; er wird aber schwarz, sobald noch mehr Schwefelwasserstoffgas hinzutritt, und die Menge des in der Auflösung enthaltenen Bleioxyds gegen die des Eisenoxyds nicht zu gering ist.

Man könnte das gefällte Schwefelblei auf einem gewogenen Filtrum filtriren und mit reinem Wasser aussüfsen, alsdann sorgfältig bei sehr gelinder Wärme so lange trocknen, bis es bei mehreren Wägungen nicht mehr an Gewicht verliert, und darauf aus dem Gewichte desselben die Menge des Bleioxyds berechnen. Wenn indessen mit dem Schwefelblei zugleich Schwefel niedergefallen ist, was z. B. immer der Fall ist, wenn in der Auflösung sich noch Eisenoxyd befindet, so ist es gut, das erhaltene Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln.

Zu dem Ende wird der Niederschlag ziemlich gut getrocknet, und mit dem Filtrum, das so klein wie möglich sein mufs, in ein Glas oder in eine grofse Platinschale gelegt; darauf übergiefst man ihn mit sehr grofser Vorsicht nach und nach mit concentrirter rauchender Salpetersäure, die in sehr kleinen Quantitäten zugesetzt wird, um die zu heftige Einwirkung zu vermeiden, wodurch ein Umherschleudern der Masse entstehen könnte. Zugleich mufs auch das Glas oder die Platinschale mit einer Glasplatte sorgfältig bedeckt werden. Das Schwefelblei wird auf diese Weise vollständig in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt. Wenn man keine rauchende Salpetersäure anwendet, so sondert sich Schwefel ab, der sich selbst nach langer Digestion schwer vollständig oxydiren würde. Nach der Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefelblei kann man einen oder einige Tropfen Schwefelsäure zur oxydirten Masse hinzusetzen; dann wird das erzeugte schwefelsaure Bleioxyd so lange mäfsig erhitzt, bis sich keine saure Dämpfe mehr zeigen. Darauf glüht man es, wodurch die organische Materie, die vom Filtrum herrührt, zerstört wird und beim Zutritt der Luft

verbrennt, ohne dabei schwefelsaures Bleioxyd zu reduciren. Nach dem Glühen wird es gewogen.

Das Schwefelblei kann auch mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, wobei Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Man setzt darauf Salpetersäure hinzu, und dampft das Ganze bis zur Trocknifs ab; das Filtrum wird dabei vollständig oxydirt. Die trockene Masse übergiefst man in einem Porcellantiegel vorsichtig mit Schwefelsäure, und erhitzt sie so lange, bis die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist; darauf wird das gebildete schwefelsaure Bleioxyd gewogen. Es ist nicht anzurathen, das Chlorblei, das man aus dem Schwefelblei erhält, als solches zu bestimmen.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit erwärmt man zuerst so lange, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist, und scheidet dann aus ihr die übrigen Substanzen. War mit dem Bleioxyd vorher Eisenoxyd verbunden, so ist dies durch das Schwefelwasserstoffgas in Oxydul verwandelt worden; die Flüssigkeit mufs daher mit Salpetersäure oder mit Chlorgas behandelt werden.

Diese Methode, das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas von den Oxyden zu trennen, die aus ihren sauren Auflösungen nicht dadurch gefällt werden, ist jeder andern Trennungsmethode vorzuziehen, wie z. B. der, das Bleioxyd durch Schwefelsäure zu fällen, wenn die andere mit derselben verbundene Base ein auflösliches Salz mit der Schwefelsäure bildet.

Man kann vollständig Bleioxyd aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelblei fällen, besonders wenn man es von Alkalien oder einigen Erden trennen will. Das erhaltene Schwefelblei mufs indessen in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt werden. — Enthält das Schwefelwasserstoff-Ammoniak einen Ueberschufs von Schwefel,

so

so ist die dadurch erhaltene Fällung des Schwefelbleies rothbraun, wird indessen nach einiger Zeit schwarz.

Aufser durch Schwefelwasserstoffgas kann das Bleioxyd von den meisten der genannten Oxyde auch auf die Weise getrennt werden, dafs man dieselben vermittelst Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle verwandelt, und durch starken Alkohol das Chlorblei von den andern Chlormetallen trennt, welche fast alle in Alkohol auflöslich sind. Von der Auflösung derselben wird der Alkohol abgedunstet; sie werden dann in Wasser aufgelöst, und aus der Auflösung die Oxyde gefällt. In vielen Fällen kann dies durch die gewöhnlichen Fällungsmittel nicht geschehen, weil durch die Einwirkung des Alkohols auf die Chlormetalle sich organische Verbindungen gebildet haben, durch welche die Fällung der Oxyde dieser Metalle durch Alkalien zum Theil verhindert wird. Durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak hingegen werden sie als Schwefelmetalle vollständig abgeschieden.

XXI. Wismuth.

Bestimmung des Wismuths und des Wismuthoxyds. — Das beste Fällungsmittel des Wismuthoxyds aus seiner Auflösung ist kohlensaures Ammoniak, welches, im Uebermaafse zur Auflösung gesetzt, das Wismuthoxyd vollständig niederschlägt; es ist hierbei ganz gleich, ob das Wismuth in einer klaren, verdünnten, sauren Auflösung, oder in einer solchen, die durch Verdünnung mit Wasser milchicht geworden, enthalten ist. Im Anfange löst das kohlensaure Ammoniak sehr viel Wismuthoxyd auf; wenn aber das Ganze einige Stunden an einem warmen Orte gestanden hat, so hat sich alles Wismuthoxyd abgesondert, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur unwägbare Spuren davon aufgelöst.

Der Niederschlag läfst sich gut aussüfsen; er wird

nach dem Trocknen im Porcellantiegel geglüht, wodurch er seine weifse Farbe verliert und gelb wird; wenn die Hitze der Spirituslampe nicht zu stark ist, so schmilzt er nicht. Das Filtrum reinigt man so viel wie möglich vom Niederschlage, und verbrennt es für sich allein zu Asche.

Kohlensaures Kali und reines Kali schlagen das Wismuthoxyd eben so vollständig wie das kohlensaure Ammoniak nieder; der Niederschlag enthält indessen immer Spuren von Kali, wenn er auch noch so gut ausgesüfst wird. Kohlensaures Natron fällt aber das Wismuthoxyd nicht so vollständig wie kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Kali.

Wenn Wismuthoxyd quantitativ durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen werden soll, so mufs durchaus die Auflösung ganz frei von Chlorwasserstoffsäure sein. Ist dies nicht der Fall, so wird das Oxyd zwar auch vollständig gefällt, aber der Niederschlag enthält dann Chlorwismuth, das durch keinen Ueberschufs des Fällungsmittels, selbst wenn man auch kohlensaures Kali angewandt hat, vollständig zersetzt werden kann. Wenn ein solcher Niederschlag nach dem Trocknen geglüht wird, so sublimirt sich Chlorwismuth, und es bleibt Wismuthoxyd zurück, das aber noch Chlorwismuth enthält.

Bei quantitativen Analysen darf man daher das Wismuth, Wismuthlegirungen oder Wismuthoxyd nur in Salpetersäure und nicht in Königswasser auflösen. Will man Wismuthoxyd quantitativ bestimmen, wenn die Auflösung Chlorwasserstoffsäure enthält, so mufs man es als Schwefelwismuth niederschlagen. Man braucht dann nur zu der Auflösung Ammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu setzen; es fällt Schwefelwismuth nieder, welches man nach dem Aussüfsen noch feucht mit dem Filtrum vom Trichter nimmt und mit Salpetersäure übergiefst. Das Schwefelwismuth wird hiervon schon in der Kälte angegriffen; man digerirt es indessen bei einer mäfsigen Wärme so lange, bis der ausgeschiedene Schwefel von ganz gelber

Farbe ist, setzt aber die Digestion nicht zu lange fort. Darauf filtrirt man die Auflösung, süfst den Schwefel mit Wasser, das mit Salpetersäure sauer gemacht worden ist, aus, und schlägt das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak nieder.

Das Wismuth im metallischen Zustande wird in seinen Verbindungen in Salpetersäure aufgelöst. In der Auflösung ist Wismuthoxyd enthalten, dessen Menge man bestimmt, und daraus die des Metalls berechnet.

Trennung des Wismuthoxyds vom Bleioxyd. — Obgleich das Bleioxyd und die Verbindungen desselben mit Säuren vollständig in einer Auflösung von Kalihydrat auflöslich, und das Wismuth unauflöslich darin ist, so ist es doch unmöglich, beide Oxyde durch Kaliauflösung zu trennen, selbst wenn man sie längere Zeit damit kocht. Das Wismuthoxyd, welches ungelöst zurückbleibt, enthält eine bedeutende Menge von Bleioxyd, das durch erneutes Kochen mit Kalilösung nicht aufgelöst werden kann.

Da das Wismuthoxyd vollkommen durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen wird, wenn man die Auflösung mit einem Uebermaafse desselben versetzt und einige Zeit damit stehen läfst, so kann eine Methode, die L. Laugier vorgeschlagen hat (*Annales de Chimie*, *T. XXXVI. p.* 332.), um Wismuthoxyd vom Bleioxyd auf die Weise zu trennen, dafs man das Wismuthoxyd in einem Uebermaafse von kohlensaurem Ammoniak auflöst und vom ungelöst zurückbleibenden kohlensauren Bleioxyd abfiltrirt, keine genaue Resultate geben.

Die Trennung des Wismuthoxyds vom Bleioxyd geschieht auf folgende Weise: Man setzt zu der Auflösung beider Schwefelsäure im Ueberschufs, und dampft die Flüssigkeit so lange ab, bis die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure anfängt sich zu verflüchtigen. Hierauf fügt man Wasser hinzu, wodurch das schwefelsaure Wismuthoxyd vollkommen klar aufgelöst wird, wenn noch überschüs-

sige Schwefelsäure in gehöriger Menge vorhanden ist. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt ungelöst zurück, es wird abfiltrirt und mit Wasser ausgesüfst, zu welchem etwas Schwefelsäure gesetzt worden ist; darauf trocknet und glüht man es. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen. — Es ist hierbei nöthig, Schwefelsäure zu der etwas verdünnten Auflösung beider Oxyde zu setzen, wenn diese zu wenig davon enthält, und das gefällte schwefelsaure Bleioxyd bald zu filtriren, weil sich sonst auch schwefelsaures Wismuthoxyd in kleinen Krystallen absetzt.

Diese Methode, Wismuthoxyd von Bleioxyd zu trennen, giebt kein aufserordentlich genaues Resultat, weil das schwefelsaure Bleioxyd nicht ganz unauflöslich in Wasser und in sauren Auflösungen ist; doch löst Schwefelsäure weit weniger davon auf, als andere Säuren.

Eine andere Methode, beide Metalle oder deren Oxyde von einander zu trennen, ist folgende: Man löst die Metalle oder deren Oxyde in Salpetersäure auf, die mit möglichst wenigem Wasser verdünnt ist. Das Wasser ganz wegzulassen, geht nicht an, weil die Metalle und die Oxyde nicht vollständig durch die concentrirte Säure aufgelöst werden. Zu der salpetersauren Auflösung setzt man Chlorwasserstoffsäure, so dafs durch sie die Oxyde vollständig in Chlormetalle verwandelt werden und noch ein Ueberschufs der Säure vorhanden ist. Dann setzt man eine grofse Menge starken Alkohols hinzu, zu welchem man etwas Aether hinzufügen kann, wodurch Chlorblei ungelöst bleibt und Chlorwismuth aufgelöst wird, welches durch keine Verdünnung mit Alkohol theilweise, wie durch Wasser, zersetzt wird. Man läfst das Chlorblei sich vollständig setzen, filtrirt es auf einem gewogenen Filtrum, und süfst es mit ätherhaltigem Alkohol aus. — Zu der alkoholischen Auflösung des Chlorwismuths setzt man Wasser, verdampft bei gelinder Hitze den Al-

kohol, und fällt vermittelst des Schwefelwasserstoffgases das Chlorwismuth als Schwefelwismuth.

Diese Trennung gelingt um so besser, je stärker der angewandte Alkohol ist, wenn er einen kleinen Zusatz von Aether und etwas freie Chlorwasserstoffsäure enthält, wodurch das Chlorblei besser ungelöst bleibt. Doch auch bei diesen Vorsichtsmaafsregeln erhält man, nach Sander, etwas weniger Chlorblei, oft an 5 Procent, als man erhalten sollte, obgleich dieses für sich vollständig unlöslich in Alkohol ist.

Bleioxyd und Wismuthoxyd als salpetersaure Salze vermittelst Alkohol zu trennen, geht nicht an, weil das salpetersaure Bleioxyd selbst im stärksten Alkohol nicht vollständig unauflöslich ist.

Ist Blei vom Wismuth im metallischen Zustande zu trennen, so ist die beste Methode der Trennung die, über die erhitzte Legirung Chlorgas zu leiten, wodurch Chlorwismuth abdestillirt werden kann, während Chlorblei zurückbleibt. Wendet man dabei eine zu starke Hitze an, so kann etwas Chlorblei verflüchtigt werden; ist indessen die angewandte Hitze zu schwach, so wird oft nicht alles Chlorwismuth verflüchtigt. Das Chlorwismuth wird in Wasser geleitet, welches so viel Chlorwasserstoffsäure enthält, dafs alles Chlorwismuth aufgelöst bleibt; aus dieser Auflösung fällt man durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelwismuth.

Trennung des Wismuthoxyds vom Cadmiumoxyd. — Eine genaue Methode, Cadmiumoxyd vom Wismuthoxyd zu trennen, ist noch nicht bekannt. — Man könnte sich des Ammoniaks zur Scheidung beider bedienen, welches das Cadmiumoxyd leicht auflöst, das Wismuthoxyd hingegen nicht.

Trennung des Wismuthoxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Wismuthoxyd wird durch Schwefelwasserstoff-

gas von allen andern Oxyden, die aus einer sauren Auflösung durch dasselbe nicht gefällt werden, getrennt. Die saure Auflösung des Wismuthoxyds mufs indessen verdünnt werden, wenn durch Schwefelwasserstoffgas daraus Schwefelwismuth niedergeschlagen werden soll. Da aber durch Verdünnung mit Wasser die Wismuthoxydauflösungen milchicht werden, so mufs man vorher Essigsäure zu der Auflösung setzen, wodurch die Trübung der Flüssigkeit vermieden wird, wenn man sie mit Wasser verdünnt. Ist dies geschehen, so wird Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet. Das gefällte Schwefelwismuth zersetzt man durch Salpetersäure auf die Weise, wie es oben angegeben ist, und fällt dann aus der salpetersauren Auflösung das Oxyd durch kohlensaures Ammoniak.

Auf diese Weise trennt man vom Wismuthoxyde die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, so wie die Erden und Alkalien. Aus der vom Schwefelwismuth abfiltrirten Flüssigkeit werden die Substanzen, die mit dem Wismuthoxyde verbunden waren, geschieden. Wenn diese indessen durch kohlensaures Ammoniak nicht fällbar sind, wie die feuerbeständigen Alkalien, so braucht man zur Trennung nicht Schwefelwasserstoffgas anzuwenden, sondern sie können schon durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak vom Wismuthoxyde getrennt werden.

XXII. Uran.

Bestimmung des Uranoxyds. — Das Uranoxyd wird aus seinen Auflösungen durch Ammoniak vollständig niedergeschlagen. Der Niederschlag ist gelb und enthält aufser Uranoxyd noch Ammoniak und Wasser. Man darf ihn nicht mit reinem Wasser auswaschen, weil er mit demselben nach und nach durch's Filtrum geht und eine gelbliche Milch bildet. Dies kann nur dadurch vermieden werden, dafs man zum Auswaschen eine verdünnte

Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak anwendet; indessen ganz vollkommen wird dies auch hierdurch nicht gehindert. Nach dem Aussüfsen wird der Niederschlag getrocknet und geglüht. Durch's Glühen wird er in Uranoxydul verwandelt, während er Wasser, Ammoniak und Sauerstoff verliert. Aus dem Gewichte des Oxyduls berechnet man die Menge des Oxyds.

Ist in einer Auflösung, aus welcher Uranoxyd niedergeschlagen werden soll, eine bedeutende Menge einer Erde enthalten, so fällt, nach Arfvedson's Versuchen, durch Ammoniak zugleich mit dem Uranoxyde viel von der Erde nieder, selbst wenn diese in andern Auflösungen nicht durch Ammoniak gefällt wird, wie Baryterde und Kalkerde. In Verbindung hiermit wird das Uranoxyd beim Glühen nicht in Oxydul verwandelt. Man mufs dann diese Verbindung vor dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure auflösen, die Auflösung mit Ammoniak fällen, den Niederschlag mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak auswaschen, ihn darauf trocknen und nach dem Trocknen glühen, wodurch er sich in Oxydul verwandelt, das gewogen wird.

Bestimmung des Uranoxyduls. — Ist in einer Auflösung Uranoxydul enthalten, so wird auch dieses durch Ammoniak in braunen, etwas purpurfarbenen Flokken gefällt, die Uranoxydulhydrat sind. Beim Trocknen oxydirt sich, nach Arfvedson (Poggendorff's Annalen, Bd. I. S. 255.), gewöhnlich ein Theil des Hydrats und wird gelb; hat man es mit einem grofsen Ueberschusse von Ammoniak gefällt, oder wird es mit warmem Wasser ausgewaschen, so verwandelt sich das Ganze beim Trocknen in Ammoniak enthaltendes Uranoxyd, das aber beim Glühen in Oxydul umgeändert wird.

Es ist indessen besser, das Uranoxydul in einer Auflösung durch Erwärmung mit Salpetersäure in Uranoxyd zu verwandeln, und dieses durch Ammoniak zu fällen.

Trennung der Uranoxyde von den Oxyden

des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Die Oxyde des Urans trennt man von den Oxyden des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums dadurch, dafs man durch die gesäuerte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, wodurch die letzteren Oxyde als Schwefelmetalle gefällt werden; die Oxyde des Urans hingegen bleiben aufgelöst und werden aus der filtrirten Flüssigkeit, nachdem aus derselben das aufgelöste Schwefelwasserstoffgas durch längeres Erwärmen entfernt worden ist, mit Ammoniak niedergeschlagen.

Trennung der Uranoxyde von den Oxyden des Nickels, des Kobalts und des Zinks. — Die Trennung der Uranoxyde von den Oxyden der übrigen Metalle, welche bis jetzt abgehandelt sind, ist mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden. Von den Oxyden des Nickels, Kobalts und des Zinks trennt man die Oxyde des Urans am besten auf folgende Weise: Ist Uranoxydul in der Verbindung, so verwandelt man dies durch Salpetersäure in Oxyd; darauf setzt man zur verdünnten, nicht zu stark sauren Auflösung einen Ueberschufs von kohlensaurer Baryterde, und läfst das Ganze unter öfterem Umrühren wenigstens drei Tage hindurch bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das Uranoxyd wird niedergeschlagen, während die andern Oxyde nicht gefällt werden. — Das gefällte Uranoxyd mit dem Ueberschusse der kohlensauren Baryterde werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Baryterde durch Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde niedergeschlagen, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Uranoxyd durch Ammoniak gefällt. — Die aufgelöst gebliebenen Oxyde werden von der Baryterde durch Schwefelsäure befreiet, und dann nach Methoden gefällt, die im Vorhergehenden angeführt worden sind.

Es ist durchaus nöthig, das Uranoxyd mehrere Tage hindurch mit der kohlensauren Baryterde in Berührung zu lassen, weil, nach Sander, sonst ein beträchtlicher Theil nicht würde gefällt werden.

Trennung der Uranoxyde von den Oxyden des Eisens. — Von den Oxyden des Eisens trennt man die des Urans auf folgende Weise: Sind die Oxyde beider Metalle in einer Auflösung enthalten, so setzt man kohlensaures Ammoniak im Uebermaafse zu derselben, wodurch Uranoxyd aufgelöst, während Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Sind Uran und Eisen als Oxydule in einer Auflösung vorhanden, so werden diese vorher durch Erwärmung mit Salpetersäure in Oxyde verwandelt.

Trennung der Uranoxyde vom Manganoxydul und der Talkerde. — Vom Manganoxydul und von der Talkerde trennt man die Uranoxyde auf dieselbe Weise, wie vom Nickel-, Kobalt- und Zinkoxyde. Man kann das Uranoxyd nicht gut durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von der Talkerde trennen, weil das Schwefeluran nicht ganz unauflöslich im überschüssig hinzugesetzten Schwefelwasserstoff-Ammoniak ist.

Trennung der Uranoxyde von der Thonerde. — Die Thonerde kann wie Eisenoxyd vom Uranoxyd getrennt werden.

Trennung der Uranoxyde von der Kalkerde und Strontianerde. — Die Kalkerde und Strontianerde werden vom Uranoxyd auf folgende Weise getrennt: Man versetzt die Auflösung mit Schwefelsäure, und fügt darauf Alkohol hinzu; schwefelsaure Kalkerde und Strontianerde werden dadurch gefällt und mit Alkohol ausgesüfst. Das schwefelsaure Uranoxyd bleibt im Alkohol gelöst, wenn von diesem eine hinreichende Menge zugesetzt worden ist. Nach Verdampfung des Alkohols wird das Uranoxyd durch Ammoniak gefällt.

Trennung der Uranoxyde von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man das Uranoxyd durch Schwefelsäure, welche erstere fällt.

Trennung der Uranoxyde von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien scheidet man das Uranoxyd durch Ammoniak, das man im Uebermaafse zu der Auflösung hinzusetzt; der gebildete Niederschlag

wird mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak gewaschen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man das feuerbeständige Alkali.

XXIII. Kupfer.

Bestimmung des Kupfers und des Kupferoxyds. — Das Kupferoxyd läfst sich aus seinen Auflösungen am besten durch reine Kaliauflösung fällen. Die kupferoxydhaltige Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale vorsichtig zum Kochen gebracht, und dann mit einer Auflösung von Kali versetzt; hierdurch wird das Kupferoxyd mit braunschwarzer Farbe als ein schwerer Niederschlag gefällt.

Geschieht das Fällen des Kupferoxyds in der Kälte, so fällt Kupferoxydhydrat als ein voluminöser blauer Niederschlag, der aber durch's Kochen schwer und braunschwarz wird und sich in Kupferoxyd verwandelt. Es ist immer nothwendig, das Kupferoxydhydrat durch Erwärmen in Kupferoxyd zu verwandeln, weil ersteres nicht so vollständig ausgesüfst werden kann, wie letzteres.

Das Kupferoxyd läfst sich schwer, aber vollkommen aussüfsen; am besten geschieht es mit heifsem Wasser, weil dadurch vollständig die letzten Spuren von Kali weggenommen werden. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht, was recht gut in einem Platintiegel geschehen darf, in welchem auch das Filtrum verbrannt werden kann. Wird dadurch etwas Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, so oxydirt sich dasselbe leicht wieder durch den Luftstrom, den man beim Glühen im Platintiegel erregen kann. Das Kupferoxyd mufs unmittelbar nach dem Erkalten im gut bedeckten Platintiegel gewogen werden, weil es sonst Feuchtigkeit anzieht.

Je verdünnter die Auflösung des Kupferoxyds ist, um so vollständiger wird dasselbe durch Kali gefällt. Ist die Auflösung sehr concentrirt, so bleiben nach der Fäl-

lung mit Kali Spuren von Kupferoxyd in der Flüssigkeit zurück, und es wird diese durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gebräunt, was nicht der Fall ist, wenn man vor dem Zusatze von Kali die Kupferoxydauflösung mit vielem Wasser verdünnt hat.

Bisweilen wird aus einer Kupferchloridauflösung nicht die ganze Menge des Kupfers als Kupferoxyd durch Kalilösung gefällt; geringe Mengen bleiben aufgelöst, weshalb die abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gebräunt wird.

Wenn die Auflösung des Kupferoxyds lange mit der Kaliauflösung gekocht worden ist, so hat sich etwas des Kupferoxyds so fest an die Wände der Porcellan- oder der Platinschale gesetzt, dafs es nicht durch mechanische Mittel davon abgebracht werden kann. Man löst dann diese kleine Menge des Kupferoxyds in sehr wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf, setzt Wasser und Kaliauflösung hinzu, und fällt durch's Kochen das Kupferoxyd. Ist die Auflösung des Kupferoxyds sehr verdünnt, so setzt sich nichts davon bei der Fällung desselben an die Wände des Gefäfses.

Wenn in einer Flüssigkeit Kupferoxyd durch einen Ueberschufs von Ammoniak aufgelöst ist, so kann es durch Kochen mit Kali vollständig daraus niedergeschlagen werden; es ist indessen nothwendig, das gefällte Kupferoxyd sobald wie möglich zu filtriren und auszusüfsen. Läfst man es lange unter der ammoniakalischen Flüssigkeit stehen, so wird ein Theil des Oxyds von letzterer wiederum aufgelöst, und färbt dieselbe bläulich.

Das Kupferoxyd darf nicht durch kohlensaures Kali niedergeschlagen werden; denn es bleibt etwas Kupferoxyd in der Auflösung zurück, das erst erhalten werden kann, wenn die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft und das Salz gelinde geglüht wird.

Auch die Methode, aus der Kupferoxydauflösung das Kupfer regulinisch durch blankes Eisenblech niederzuschla-

gen, giebt nicht ein genaues Resultat, weil das regulinische Kupfer sich während des Trocknens oxydulirt, und auch gewöhnlich mit Kohle gemengt ist, welche, indem das Eisen aufgelöst wird, sich ausscheidet. Man bedient sich daher derselben nur in gewissen Fällen.

Das Kupfer im metallischen Zustande wird in seinen Verbindungen in Salpetersäure, oder auch in Königswasser aufgelöst. In der Auflösung ist immer Kupferoxyd enthalten, das auf die beschriebene Weise gefällt wird, und aus dessen Gewicht man die Menge des metallischen Kupfers berechnet.

Bestimmung des Kupferoxyduls. — Ist in einer Substanz Kupferoxydul enthalten, so wird dasselbe durch Auflösung in Salpetersäure in Kupferoxyd verwandelt, das durch Kalilösung gefällt wird, und aus dessen Gewicht man die Menge des in der Substanz enthaltenen Kupferoxyduls berechnet.

Ist in einer Auflösung Kupferchlorür enthalten, so verwandelt sich dies beim Zutritt der Luft und bei einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure nach einiger Zeit von selbst in Kupferchlorid; aus der Auflösung desselben kann durch Kalilösung Kupferoxyd gefällt werden. — Man kann noch schneller das Kupferchlorür auflösen, wenn man es mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, wodurch man eine Auflösung von Kupferchlorid und salpetersaurem Kupferoxyd erhält, aus welcher das Kupfer als Kupferoxyd vollständig durch Kalilösung gefällt werden kann.

Trennung des Kupferoxyds vom Wismuthoxyd. — Vom Wismuthoxyde trennt man das Kupferoxyd am besten durch kohlensaures Ammoniak, das, im Ueberschusse hinzugesetzt, das Kupferoxyd auflöst und das Wismuthoxyd fällt. Man filtrirt den Niederschlag nicht unmittelbar nach dem Zusatze des kohlensauren Ammoniaks, sondern man läfst das Ganze einige Zeit an einem warmen Orte stehen, damit das Wismuthoxyd sich

vollständig aus der Flüssigkeit absetzen kann. Es ist gut, das Wismuthoxyd auf dem Filtrum noch feucht mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak zu übergiefsen, um die letzten Antheile von Kupferoxyd wegzunehmen, was vollkommen indessen nicht gut gelingt; darauf wird es geglüht und gewogen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Kupferoxyd durch Kalilösung, nachdem durch gelindes Abdampfen der Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak verjagt worden ist, und man dann etwas reines Ammoniak hinzugefügt hat.

Ist Kupfer mit Wismuth metallisch in einer Legirung verbunden, so kann man sie am besten vermittelst Chlorgas trennen, das über die erhitzte Legirung geleitet wird. Es destillirt Chlorwismuth über, während eine Mengung von Kupferchlorid und Kupferchlorür zurückbleibt. Zur vollständigen Verflüchtigung des Chlorwismuths ist eine ziemlich starke Hitze nothwendig. Das Chlorwismuth wird in Wasser geleitet, und durch in hinreichender Menge hinzugefügte Chlorwasserstoffsäure darin vollständig aufgelöst, worauf man es vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelwismuth niederschlägt, und dies auf die Weise weiter behandelt, wie es S. 146. angegeben ist. — Das rückständige Chlorkupfer wird im Wasser aufgelöst, und, um alles Kupferchlorür vollständig aufzulösen, Salpetersäure hinzugefügt, und sodann vermittelst Kaliauflösung das Kupferoxyd gefällt.

Trennung des Kupferoxyds vom Bleioxyd. — Das Bleioxyd kann in einer Auflösung vom Kupferoxyd leicht durch Kochen mit einem Ueberschufs einer Auflösung von Kalihydrat getrennt werden. Das Kupferoxyd, das zurückbleibt, enthält Bleioxyd, das durch keinen Ueberschufs von Kalilösung vom Kupferoxyd getrennt werden kann.

Die gewöhnliche Trennung beider Oxyde ist folgende: Man löst sie in Salpetersäure auf, versetzt die Auflösung mit Schwefelsäure, dampft sie bis zur Trock-

nifs ab, und erhitzt die Masse zuletzt so, dafs auch die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt wird. Die trockene Masse wird dann mit Wasser übergossen, wodurch das schwefelsaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt; dies wird filtrirt und ausgesüfst, darauf getrocknet, schwach geglüht und seiner Menge nach bestimmt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch reine Kaliauflösung das Kupferoxyd.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch eine sehr kleine Quantität von schwefelsaurem Bleioxyd, die zuerst vom Wasser aufgelöst und durch das Uebermaafs des Kali's aufgelöst erhalten worden ist. Man setzt so viel einer Säure zu dieser Auflösung, dafs die Flüssigkeit dadurch gesättigt wird, und fügt darauf etwas oxalsaures Ammoniak hinzu, wodurch man die kleine Menge Bleioxyd als oxalsaures Salz niederschlägt; dies wird geglüht und so in Bleioxyd verwandelt.

Auf ähnliche Weise behandelt man jede Flüssigkeit, welche beide Oxyde aufgelöst enthält; es ist indessen gut, dafs sie keine ammoniakalische Salze enthält, weil das Verdampfen des schwefelsauren Ammoniaks mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Nach dieser Methode erhält man ein genaueres Resultat, als wenn man Bleioxyd und Kupferoxyd durch kohlensaures Ammoniak trennt. Das gefällte kohlensaure Bleioxyd enthält, wenn auch ein grofser Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak angewandt worden ist, immer etwas Kupferoxyd, wodurch es grünlich gefärbt wird. Uebergiefst man auf dem Filtrum das kohlensaure Bleioxyd mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, so löst sich zwar etwas Kupferoxyd wieder auf, doch ist es sehr schwer, das kohlensaure Bleioxyd ganz davon zu befreien.

Eine andere Trennung des Kupferoxyds vom Bleioxyd ist die, dafs man beide vermittelst Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle verwandelt, und diese durch star-

ken Alkohol trennt, in welchem das Chlorblei unlöslich ist, das mit Alkohol ausgesüfst wird. Aus der alkoholischen Auflösung kann durch Kalilösung das Kupferoxyd nicht vollständig gefällt werden. Man dampft den Alkohol ab, löst das Kupferchlorid in vielem Wasser auf, und fällt dasselbe aus der Auflösung vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer, welches auf die Weise in Kupferoxyd verwandelt wird, wie es sogleich wird angeführt werden.

Trennung des Kupferoxyds vom Cadmiumoxyd. — Das Kupferoxyd trennt man vom Cadmiumoxyd, nach Stromeyer (Schweigg. Jahrb., Bd. XXI. S. 301.), durch kohlensaures Ammoniak, das im Ueberschusse hinzugefügt werden mufs. Es wird hierdurch kohlensaures Cadmiumoxyd gefällt; das Kupferoxyd bleibt mit etwas Cadmiumoxyd aufgelöst. Stellt man diese Auflösung der Luft aus, so setzt sich zuerst das Cadmiumoxyd fast vollständig ab, während kohlensaures Ammoniak verdunstet und das Kupferoxyd noch aufgelöst bleibt.

Trennung des Kupferoxyds von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinkes, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Von allen Oxyden, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, kann das Kupferoxyd sehr leicht getrennt werden. Man macht die Auflösung der Oxyde sauer, am besten durch Chlorwasserstoffsäure, und läfst dann sehr langsam einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch streichen; hiermit fährt man so lange fort, bis die Flüssigkeit vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist und noch stark danach riecht, wenn auch kein Gas mehr hindurch geleitet wird.

Das gefällte Schwefelkupfer wird sehr bald filtrirt und mit Wasser ausgesüfst; das Aussüfsen mufs schnell und hinter einander fortgesetzt und nicht unterbrochen werden. Es ist besser zum Aussüfsen Wasser anzuwen-

den, zu welchem etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt worden ist. Süfst man das gefällte Schwefelkupfer mit reinem Wasser zu langsam aus, so läuft zwar immer das Aussüfsungswasser klar durch's Filtrum, wenn aber dasselbe mit der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit vereinigt wird, so wird dieselbe oft stark gebräunt. Die Ursache dieser Erscheinung ist die, dafs das frisch gefällte Schwefelkupfer sich beim Zutritt der Luft etwas oxydirt, und das Oxydirte vom Wasser aufgelöst wird. Vermischt sich nun diese Auflösung mit der Flüssigkeit, die vom Schwefelkupfer abfiltrirt worden ist, so wird, weil sie noch freies Schwefelwasserstoff aufgelöst enthält, wiederum etwas Schwefelkupfer gefällt und die Flüssigkeit gebräunt. Man hat dies nicht zu befürchten, wenn das Aussüfsungswasser etwas Schwefelwasserstoff aufgelöst enthält, oder auch, wenn das Aussüfsen sehr rasch geschieht und nicht unterbrochen wird.

Wenn aus einer sauren Flüssigkeit Kupferoxyd als Schwefelkupfer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so ist die Fällung vollendet, wenn das Schwefelkupfer, nachdem das Gas durch die Flüssigkeit zu strömen aufgehört hat, nach Entfernung des Entwickelungsapparats stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Man mufs nach vollständiger Fällung mit dem Filtriren des Schwefelkupfers nicht zu lange säumen, weil, wenn Salpetersäure oder Königswasser in der Auflösung zugegen, und dieselbe nicht zu sehr verdünnt ist, die Säure, selbst in der Kälte, leicht oxydirend auf das Schwefelkupfer wirkt, und nach einiger Zeit gröfsere oder geringere Mengen davon auflöst. So lange indessen die Auflösung nach Schwefelwasserstoff riecht, ist dies noch nicht der Fall gewesen; es ist aber deshalb durchaus nothwendig, dafs die Flüssigkeit beständig während des Filtrirens danach riechen mufs.

Aus dem Schwefelkupfer läfst sich nicht die Menge des Kupferoxyds, die in der Auflösung enthalten war, be-

berechnen, weil es sich während des Trocknens an der Luft etwas oxydirt. Es ist daher nothwendig, das Schwefelkupfer in Kupferoxyd zu verwandeln, und dieses zu bestimmen. Dies geschieht am besten auf folgende Weise: Man trocknet das Schwefelkupfer so lange, bis es leicht vom Filtrum abgenommen und in ein Becherglas geschüttet werden kann. Das Filtrum mit dem wenigen ihm anhängenden Schwefelkupfer wird vorsichtig auf dem Dekkel eines Platintiegels zu Asche verbrannt, und diese ebenfalls zu dem Schwefelkupfer in das Becherglas gebracht. Man übergiefst es darauf mit Salpetersäure oder besser mit Königswasser, und läfst es damit so lange digeriren, bis der ausgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist, was in nicht sehr langer Zeit geschieht. Durch Königswasser wird dies weit leichter bewirkt, als durch Salpetersäure allein. Die Auflösung filtrirt man vom ausgeschiedenen Schwefel, süfst diesen aus, und fällt aus der warmen Auflösung durch Kalilösung das Kupferoxyd.

Man kann auch das Schwefelkupfer auf die Weise in Kupferoxyd verwandeln, wenn man es, nachdem es auf dem Filtrum ziemlich trocken geworden ist, in einem Platintiegel beim Zutritt der Luft so lange glüht, bis keine Schwefelflamme sich mehr im Platintiegel zeigt, den geglühten Rückstand in einer Säure auflöst, und aus dieser Auflösung das Kupferoxyd vermittelst einer Auflösung von reinem Kali fällt. Das Filtrum des Schwefelkupfers kann dabei auf die gewöhnliche Art im Platintiegel verbrannt werden. Da beim Rösten des Schwefelkupfers sich immer mehr oder weniger Kupferoxydul bildet, so ist es gut, zur Auflösung des geglühten Rückstandes Salpetersäure, und diese heifs anzuwenden. Es scheidet sich oft dadurch noch etwas nicht oxydirter Schwefel aus, welcher abfiltrirt werden mufs. Diese Methode ist indessen nicht so zweckmäfsig, wie die so eben beschriebene.

Wenn man das Schwefelkupfer mit dem Filtrum unmittelbar nach dem Auswaschen noch feucht mit Salpe-

tersäure oder Königswasser digerirt, und besonders wenn die Digestion längere Zeit bei etwas starker Hitze geschieht, so erzeugt sich durch Einwirkung der Säure auf das Papier des Filtrums eine organische Substanz, durch deren Gegenwart die Fällung des Kupferoxyds durch Kaliauflösung nicht vollständig geschieht. Geschieht indessen die Digestion des Schwefelkupfers nur bei geringer Hitze, und nur so lange, bis der abgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist, so läfst sich noch vollständig das Kupferoxyd durch Kali fällen.

Wenn indessen unvorsichtiger Weise das Filtrum mit dem Schwefelkupfer zu lange mit der Säure in Digestion gestanden hat, und man befürchten mufs, dafs das Kali aus der Auflösung nicht den ganzen Gehalt des Kupferoxyds fällen kann, so mufs entweder dasselbe noch einmal durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer gefällt werden, oder, was besser ist, man setzt zu der Auflösung Schwefelsäure, und dampft dieselbe bei gelinder Hitze bis fast zur Trocknifs, oder so lange ab, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entwickelt werden. Durch die Schwefelsäure wird hierbei die aufgelöste organische Substanz verkohlt, und zuletzt die gröfste Menge der ausgeschiedenen Kohle während der Erwärmung mit der concentrirten Schwefelsäure oxydirt. Man löst darauf das schwefelsaure Kupferoxyd mit der noch überschüssigen Schwefelsäure in Wasser auf, und fällt aus der Auflösung das Kupferoxyd durch Kalilösung.

Man kann auch Kupferoxyd aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen vollständig durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak niederschlagen. Das gefällte Schwefelkupfer ist vollkommen unauflöslich in jedem Ueberschusse von Ammoniak und von Schwefelwasserstoff-Ammoniak; es oxydirt sich aber an der Luft noch leichter, als das aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer, und mufs daher mit Wasser ausgesüfst werden, zu welchem etwas Schwefel-

wasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Nach dem Aussüfsen behandelt man es wie das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer.

Weil das Kupferoxyd so leicht in Ammoniak auflöslich ist, so pflegt man es wohl hierdurch von Substanzen zu trennen, die durch Ammoniak vollständig gefällt werden. Man scheidet auf diese Weise oft Eisenoxyd vom Kupferoxyd; allein das so gefällte Eisenoxyd enthält eine nicht unbeträchtliche Menge Kupferoxyd, die durch keinen Ueberschufs von Ammoniak vollständig weggenommen werden kann. Die Trennung durch Schwefelwasserstoffgas ist daher dieser sehr vorzuziehen.

Oxyde, die in einer Auflösung von Kali auflöslich sind, können durch dieses Mittel vom Kupferoxyde oft nicht getrennt werden. So z. B. ist es nicht möglich, durch den gröfsten Ueberschufs von Kalilösung Zinkoxyd von Kupferoxyd zu trennen; das Kupferoxyd wird zwar dadurch vollständig niedergeschlagen, aber es ist durch Zinkoxyd, das mit ihm zugleich gefällt wird, verunreinigt. Man begeht daher einen grofsen Fehler, wenn man bei einer quantitativen Untersuchung des Messings die Auflösung desselben mit Kali behandelt. Die Trennung beider Oxyde in der Auflösung wird vollständig und leicht durch Schwefelwasserstoffgas bewerkstelligt, wenn dieses durch die etwas stark saure Auflösung beider Oxyde geleitet wird.

Durch das Schwefelwasserstoffgas trennt man in sauren Auflösungen das Kupferoxyd von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Mangans. Auch vom Zinkoxyde trennt man das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoffgas, doch mufs dann die Auflösung etwas stärker sauer gemacht werden, damit kein Schwefelzink neben dem Schwefelkupfer gefällt wird; ferner scheidet man das Kupferoxyd noch durch Schwefelwasserstoffgas von den Erden und den Alkalien.

Trennung des Kupferoxyds von den ge-

nannten Oxyden und vom Bleioxyd. — Ist Bleioxyd und Kupferoxyd von den genannten Oxyden zu trennen, so werden aus der sauren Auflösung, die in diesem Falle am besten durch Salpetersäure sauer gemacht worden ist, Bleioxyd und Kupferoxyd gemeinschaftlich vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt. Diese werden dann nach dem Trocknen mit concentrirter rauchender Salpetersäure ganz auf die Weise behandelt, wie es S. 143. vom Schwefelblei allein angegeben ist; man dampft Alles zur Trocknifs ab, und vom sehr schwach geglühten schwefelsauren Bleioxyd trennt man das schwefelsaure Kupferoxyd durch Wasser (S. 157.).

XXIV. Silber.

Bestimmung des Silbers und des Silberoxyds. — Das Silberoxyd kann mit grofser Genauigkeit und leichter, als viele der übrigen Oxyde, von andern Substanzen getrennt und quantitativ bestimmt werden. Aus einer Auflösung wird das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber, welches unauflöslich ist, niedergeschlagen. Hierbei hat man weiter keine Vorsichtsmaafsregel zu beobachten, als die Auflösung vor der Fällung des Chlorsilbers durch etwas Salpetersäure sauer zu machen. Aus einer neutralen Auflösung setzt sich das gebildete Chlorsilber nicht so gut ab, und ammoniakalisch darf sie nicht sein, da bei einem Ueberschusse des Ammoniaks gar kein Chlorsilber niedergeschlagen wird. Hat man eine stark concentrirte Silberoxydauflösung, so mufs man sie nicht mit sehr starker Chlorwasserstoffsäure behandeln, weil dann ein Ueberschufs derselben eine geringe Spur von Chlorsilber auflösen könnte, das indessen vollständig niederfällt, wenn die Auflösung mit Wasser verdünnt wird.

Es ist genauer, zur Fällung des Silberoxyds Chlorwasserstoffsäure anzuwenden, und nicht Auflösungen von

Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak; denn von diesen kann besonders das letztere Spuren von Chlorsilber auflösen, vorzüglich wenn es in grofser Quantität hinzugesetzt wird. Ist bei der Fällung des Chlorsilbers die Gegenwart von vielem Chlorwasserstoff-Ammoniak, Chlorkalium oder Chlornatrium nicht zu vermeiden, was wohl der Fall sein kann, so ist es, nach Gay-Lussac und Liebig (*Annal. de Chimie, T. XXV. p.* 289.), gut, die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit beinahe bis zur Trocknifs abzudampfen, und dann auf den Rückstand Salpetersäure zu giefsen; erhitzt man nun das Ganze, so verwandeln sich die alkalischen Chlormetalle in salpetersaure Salze, während die kleine Menge des Chlorsilbers unverändert bleibt, und sich nicht auflöst, wenn das Ganze mit Wasser verdünnt wird.

Ehe man den Niederschlag des Chlorsilbers von der Flüssigkeit abfiltrirt, ist es gut, das Ganze mäfsig zu erwärmen, weil dann das Chlorsilber sich besser senkt; indessen auch nicht erwärmt setzt sich das Chlorsilber nach einiger Zeit vollständig ab; doch mufs man in jedem Falle das Ganze vor dem Filtriren ungefähr 12 Stunden ruhig stehen lassen. Nach dem Filtriren mufs man den Niederschlag anfangs mit Wasser aussüfsen, das sehr schwach durch Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist. Denn wird es mit reinem Wasser übergossen, so pflegt zuerst etwas Chlorsilber milchicht durch's Filtrum zu gehen und als eine Wolke die abfiltrirte Flüssigkeit zu bedecken; nachher läuft das Wasser klar durch's Papier. Nicht immer indessen geschieht das Milchichtwerden des Aussüfsungswassers, besonders dann nicht, wenn die Flüssigkeit vor dem Filtriren stark erwärmt worden ist; man kann es aber immer vermeiden, wenn das erste Aussüfsungswasser schwach säuerlich gemacht wird, oder besser, wenn man die Flüssigkeit vom Chlorsilber abfiltrirt, und dieses im Becherglase, in welchem es gefällt worden ist, mit heifsem Was-

ser übergiefst, es damit stark umrührt, es sich senken läfst, das Wasser auf's Filtrum giefst, und das Chlorsilber von Neuem mit heifsem Wasser übergiefst, was so lange wiederholt werden kann, bis das Chlorsilber im Becherglase schon ausgesüfst ist. Bringt man es dann auf's Filtrum, so pflegt die abfliefsende Flüssigkeit nicht milchicht zu sein.

Das Chlorsilber mufs auf einem möglichst kleinen Filtrum filtrirt werden. Nach dem Aussüfsen mufs es sehr gut getrocknet werden; dann schüttet man es in einen gewogenen Porcellantiegel, und reinigt das Filtrum so gut wie möglich davon. Dieses verbrennt man hierauf auf einem Platindeckel zu Asche, und bedeckt mit demselben den kleinen Porcellantiegel, worin das Chlorsilber geschmolzen und nach dem Erkalten gewogen wird. Wenn das Chlorsilber nicht vollkommen durch's Trocknen von aller Feuchtigkeit befreit worden ist, so sprützt es beim Schmelzen, wodurch ein Verlust verursacht werden kann. Aus dem Gewichte des erhaltenen Chlorsilbers berechnet man die Menge des Silberoxyds oder des Silbers.

Trennung des Silberoxyds von den Oxyden anderer Metalle, von Erden und Alkalien. — Durch Chlorwasserstoffsäure kann man das Silberoxyd nicht nur vollständig aus einer Auflösung niederschlagen, sondern auch von allen den Oxyden trennen, die bisher abgehandelt worden sind; denn alle Metalle dieser Oxyde bilden Verbindungen mit Chlor, die auflöslich im Wasser sind. Selbst Bleioxyd kann vom Silberoxyd gut durch Chlorwasserstoffsäure getrennt werden; es ist dann aber nöthig, die Auflösung vor dem Zusatze der Chlorwasserstoffsäure mit sehr vielem Wasser zu verdünnen, weil das Chlorblei im Wasser schwerlöslich ist, und einen zu grofsen Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure zu vermeiden, weil in dieser das Chlorblei weit schwerlöslicher als in blofsem Wasser ist.

Das Silberoxyd kann aus einer sauren Auflösung

durch Schwefelwasserstoffgas, und aus einer ammoniakalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig niedergeschlagen werden. Man pflegt indessen auf diese Weise das Silberoxyd nur niederzuschlagen, wenn es von Substanzen getrennt werden soll, von denen erst weiter unten die Rede sein kann, obgleich es sehr gut durch Schwefelwasserstoffgas von den Oxyden des Urans, Nickels, Kobalts, Zinks, Eisens und Mangans, so wie von den Erden und Alkalien in sauren Auflösungen getrennt werden kann.

Man kann das durch Schwefelwasserstoffgas erhaltene Schwefelsilber auf einem gewogenen Filtrum filtriren, trocknen und wägen, und daraus die Menge des Silbers berechnen. Glaubt man indessen, dafs neben dem Schwefelsilber noch Schwefel niedergefallen ist, wie dies der Fall ist, wenn Eisenoxyd in der Auflösung war, so digerirt man das Schwefelsilber mit dem Filtrum mit reiner Salpetersäure so lange, bis der abgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist; darauf filtrirt man die Auflösung, und fällt aus ihr das Silber durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber. — Das durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällte Schwefelsilber mufs immer auf diese Weise behandelt werden.

Wenn man Legirungen von Silber und andern Metallen auf nassem Wege untersuchen will, so kann man dieselben entweder in Salpetersäure vollständig auflösen, und aus der Auflösung das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure fällen, oder man kann gleich Königswasser anwenden; es bleibt alsdann nach der Verdünnung mit Wasser das Chlorsilber ungelöst zurück. Besser ist indessen die zuerst erwähnte Methode, die Metalle erst in Salpetersäure aufzulösen, und dann die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure zu versetzen; denn wenn eine Legirung, die ziemlich viel Silber enthält, mit Königswasser behandelt wird, so bekleidet sie sich gleich mit einer Rinde von Chlorsilber, welche die fernere Einwirkung

des Königswassers auf die noch nicht angegriffene Legirung ganz verhindert. Man könnte zwar, nach Abgiefsung der Flüssigkeit, die Rinde des Chlorsilbers durch Ammoniak auflösen, und nach Abgiefsung der Auflösung die noch nicht angegriffene Legirung von neuem mit Königswasser behandeln; da aber dieses Verfahren noch mehrere Male wiederholt werden mufs, und es daher langwierig ist, so wendet man diese Methode zweckmäfsig nur dann an, wenn in der Legirung wenig Silber enthalten ist.

Um den Gehalt an Silber in manchen Legirungen, namentlich wenn dasselbe mit Kupfer, mit Blei, oder mit andern unedlen Metallen verbunden ist, quantitativ zu bestimmen, bedient man sich allgemein einer Operation, die man Kupelliren nennt. Das Kupelliren besteht im Wesentlichen darin, dafs die unedlen Metalle, die mit dem Silber verbunden sind, sich in der Hitze, wenn atmosphärische Luft vollständigen Zutritt hat, oxydiren; es wird reines Blei hinzugesetzt, welches sich gleichfalls oxydirt, und dann mit den Oxyden der unedlen Metalle zu einer schmelzbaren Masse verbindet, die sich in die Poren der Kapelle einziehet, während das Silber regulinisch zurückbleibt und nach dem Erkalten quantitativ bestimmt werden kann. Diese Operation giebt ein für die meisten technischen Zwecke oft hinreichend genaues Resultat, obgleich sich etwas Silber mit den Oxyden der unedlen Metalle in die Kapelle einzieht. Die Menge der übrigen Metalle in der Legirung kann auf diese Weise nicht gefunden werden. Da diese Methode sehr ausführlich und mit allen zu beachtenden Vorsichtsmaafsregeln in sehr vielen guten chemischen und technischen Lehrbüchern angegeben ist, so kann die umständliche Beschreibung derselben hier um so mehr übergangen werden, da sie bei sehr genauen quantitativen Bestimmungen nicht angewandt wird, weil sie der Ausscheidung des Silbers auf nassem Wege an Genauigkeit nachsteht. — Wenn indessen eine

sehr zusammengesetzte Substanz eine höchst geringe Menge von Silber enthält, so findet man in diesem Falle dasselbe am genausten durch's Kupelliren, besonders wenn der Silbergehalt nur Theile eines Procents aus der zusammengesetzten Substanz ausmacht.

XXV. Quecksilber.

Bestimmung des Quecksilbers und des Quecksilberoxyds. — Das Quecksilber bestimmt man gewöhnlich bei quantitativen Analysen, wenn man es aus seinen Auflösungen reducirt. Als Reductionsmittel wendet man gewöhnlich Zinnchlorür an. Man kann zum Reduciren des Quecksilbers besser noch eine Auflösung von phosphorichter Säure, oder auch die Säure, die durch's Zerfliefsen des Phosphors in feuchter Luft entsteht, anwenden. Da man aber das Zinnchlorür weit leichter in gröfseren Quantitäten als die phosphorichte Säure haben kann, so bedient man sich desselben häufiger hierzu.

Es ist gleichgültig, ob in Auflösungen Quecksilber als Oxyd, als Oxydul, oder als Chlor- oder Bromverbindung enthalten ist. In der Auflösung können auch freie Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure oder andere Säuren zugegen sein, nur darf sie keine Salpetersäure enthalten; befindet diese sich darin, so hat man noch besondere Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten. Es ist indessen nicht einmal nöthig, dafs die zu analysirende quecksilberhaltige Substanz auflöslich im Wasser oder in Chlorwasserstoffsäure ist; aus den unlöslichen Quecksilberoxyd- und Oxydulsalzen, so wie aus den unlöslichen Chlorquecksilberverbindungen, nicht aber, wie sich von selbst versteht, aus den Schwefelverbindungen des Quecksilbers, kann durch Zinnchlorür das Quecksilber ebenfalls vollkommen regulinisch dargestellt werden.

Die Methoden, nach welchen man dabei verfährt,

sind folgende: Ist die quecksilberhaltige Substanz unlöslich, so übergiefst man sie in einem Kolben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und setzt dann eine concentrirte Auflösung von Zinnchlorür hinzu, die man vorher mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, dafs sie dadurch vollkommen klar geworden ist; ist dies nicht der Fall, so mufs sie filtrirt worden sein. Hierauf wird das Ganze gekocht, doch darf das Kochen nur sehr wenige Minuten fortgesetzt werden, weil beim längeren Kochen sich Quecksilberdämpfe mit den Wasserdämpfen verflüchtigen könnten. Man verkorkt nun den Kolben und läfst Alles erkalten. Das Quecksilber ist jetzt vollständig reducirt; im Anfange setzt es sich als ein schwarzer Niederschlag ab, der aus fein zertheilten Quecksilberkügelchen besteht; bei längerem Kochen vereinigen diese sich zu grofsen Kugeln.

Nach dem vollständigen Erkalten giefst man die klare Flüssigkeit von den Quecksilberkugeln ab; darauf wäscht man diese, ohne zu filtriren, so lange mit Wasser, das mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, bis sie von allen fremden aufgelösten Substanzen befreit sind. Nun schüttet man das mit Wasser benetzte Quecksilber in einen tarirten Platin- oder Porcellantiegel, und nimmt den gröfsten Theil des über dem Quecksilber stehenden Wassers durch Einsaugen in Löschpapier fort. Wenn dies geschehen ist, wird das Quecksilber völlig getrocknet und gewogen; das Trocknen darf nur an der Luft bewirkt werden, und nicht an einem erwärmten Orte, wenn die Hitze desselben auch nur gering ist.

Will sich der schwarze Niederschlag der Quecksilberkügelchen nicht zu gröfsern Kugeln vereinigen, so giefst man die Flüssigkeit von ihm ab, und kocht ihn wenige Minuten mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch sogleich gröfsere Kugeln gebildet werden. Sehr oft ereignet es sich, dafs Schichten von Quecksilberkügelchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen; man mufs diese dann

durch Schwenken der Flüssigkeit zu benetzen suchen, wodurch sie zu Boden fallen. Die vom reducirten Quecksilber abgegossenen Flüssigkeiten, so wie das Waschwasser, müssen in ein Glas gegossen werden. Oft senken sich aus ihnen Spuren von reducirtem Quecksilber, die in der Flüssigkeit suspendirt geblieben sind; diese werden dann noch sorgfältig zu der Hauptmasse des Quecksilbers hinzugefügt.

Wenn die Gefäfse, in welchen die Reduction des Quecksilbers vermittelst Zinnchlorür geschieht, nicht ganz rein, sondern auf der innern Seite einen höchst geringen, unscheinbaren Ueberzug von Fett haben, so erhält man bei der Reduction nicht metallisch aussehende Quecksilberkügelchen. Da dies bei Glasgefäfsen in den Laboratorien sehr häufig statt finden kann, so ist es gut, dieselben vermittelst einiger Tropfen Kalilösung von allem Fett zu reinigen.

Ist Quecksilber in einer verdünnten Auflösung enthalten, so macht man diese mit Chlorwasserstoffsäure sauer, und setzt dann eine, durch Chlorwasserstoffsäure klar gemachte Auflösung von Zinnchlorür hinzu; darauf kocht man das Ganze wenige Minuten. In diesem Falle geht das reducirte Quecksilber selten zu grofsen Kugeln zusammen und bildet nur einen schwarzen Niederschlag. Man trennt die klare Flüssigkeit vom Quecksilber, übergiefst dies mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und erwärmt es damit; es bilden sich dann gewöhnlich sogleich grofse Quecksilberkugeln.

Man mufs den schwarzen Niederschlag nicht über 24 Stunden stehen lassen, denn später erhält man durch die Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure keine grofse Quecksilberkugeln. Eine kleine Quantität vom gebildeten Zinnoxyd, das mit dem Quecksilber zugleich niederfällt, bewirkt es vorzüglich, dafs in einer verdünnten Flüssigkeit nicht sogleich grofse Kugeln entstehen; es wird diese zwar durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure

aufgelöst, doch wenn man das Ganze zu lange hat stehen lassen, so ist dies schwer möglich.

Die Bestimmung des Quecksilbers auf diese Weise wird unsicher, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure enthalten ist. Es ist dann nöthig, dafs man die Auflösung nach und nach mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und durch Erhitzen concentrirt. Die Salpetersäure wird dadurch zerstört, während Chlor der Chlorwasserstoffsäure frei wird und sich verflüchtigt. So lange daher bei einem neuen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur erwärmten Auflösung sich ein Chlorgeruch zeigt, mufs das Hinzusetzen der Säure wiederholt werden. Hierauf giefst man eine Auflösung von Zinnchlorür zur Flüssigkeit, und verfährt dann so, wie es eben beschrieben worden ist.

Wenn eine zu untersuchende feste Quecksilberverbindung Salpetersäure enthält, ist es leicht, diese durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure zu zerstören; befindet sich aber eine bedeutende Menge von Salpetersäure in einer Auflösung, in welcher Quecksilber quantitativ bestimmt werden soll, so erhält man, selbst bei grofser Vorsicht, die richtige Menge des Quecksilbers sehr schwer. Es ist in diesem Falle besser, aus der Auflösung vermittelst Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber als Schwefelquecksilber zu fällen, und aus der Menge desselben die des Quecksilbers zu bestimmen, wie dies weiter unten gezeigt werden wird.

Will man phosphorichte Säure, oder die Säure, die durch's Zerfliefsen des Phosphors entsteht, zur Reduction des Quecksilbers anwenden, so verfährt man beinahe eben so, wie beim Gebrauche des Zinnchlorürs. Man erhält hiermit leichter grofse Quecksilberkugeln; auch kann man bei einer salpetersäurehaltigen Flüssigkeit die phosphorichte Säure gleich anwenden, wenn nur ein hinlängliches Uebermaafs derselben hinzugesetzt wird, denn von der phosphorichten Säure wird die Salpetersäure besser in der Hitze zerstört, als von der Chlorwasserstoffsäure.

Auch aus diesem Grunde würde die Anwendung der phosphorichten Säure der des Zinnchlorürs vorzuziehen sein, wenn man sich diese Säure nur eben so leicht und wohlfeil, wie das Zinnchlorür, in grofsen Quantitäten verschaffen könnte.

Bei der Bestimmung des Quecksilbers als Metall ist ein geringer Verlust, der bei gröfseren Mengen oft beinahe ein Procent betragen kann, nicht zu vermeiden. Eine bessere Methode, das Quecksilber in Auflösungen zu bestimmen, ist, es in Quecksilberchlorür zu verwandeln, das auf einem gewogenen Filtrum getrocknet, und dann seinem Gewichte nach sehr genau bestimmt werden kann.

Die Fällung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür geschieht am besten durch ameisensaures Kali oder Natron, wobei noch der Vortheil statt findet, dafs die Gegenwart von Salpetersäure bei der Fällung nicht hinderlich ist. Ist das Quecksilber in einer metallischen Verbindung, so löst man sie in Königswasser; ist es in einer salpetersauren Auflösung als Oxyd enthalten, so setzt man zu derselben Chlorwasserstoffsäure hinzu, und sättigt in beiden Fällen die Auflösung mit einer Auflösung von Kalihydrat, doch so, dafs dieselbe noch ein wenig sauer bleibt. Man fügt sodann eine Auflösung von ameisensaurem Kali oder Natron hinzu, und setzt das Ganze einige Tage hindurch einer Temperatur von 60 bis 80° C. aus, bei welcher, nach v. Bonsdorff, das Quecksilber sich vollständig als Chlorür ausscheidet. Man mufs sich hüten, die Temperatur über 80° C. zu erhöhen, weil bei der Kochhitze des Wassers das Quecksilberoxyd zu Metall würde reducirt werden. Wohl aber, und dies ist sicherer, kann man eine etwas niedrigere Temperatur anwenden, etwa von 50 bis 60° C., nur dauert dann die vollkommene Ausscheidung des Quecksilberchlorürs etwas länger.

Das erhaltene Chlorür wird auf einem gewogenen

Filtrum filtrirt, und die abfiltrirte Flüssigkeit wiederum einen Tag hindurch der erwähnten Temperatur ausgesetzt, nachdem man von Neuem etwas ameisensaures Alkali hinzugefügt hat. Oft scheidet sich noch etwas Chlorür ab, das der gröfseren, früher erhaltenen Menge hinzugefügt wird. Man darf nicht eher dasselbe trocknen, als bis man sich überzeugt hat, dafs aus der getrennten Flüssigkeit sich kein Chlorür mehr absetzt. Um vollständig von der gänzlichen Fällung des Quecksilbers überzeugt zu sein, kann man endlich die Flüssigkeit durch etwas Schwefelwasserstoffwasser noch auf einen kleinen Gehalt an Quecksilber prüfen. — Das Chlorür wird bei sehr gelinder Wärme getrocknet, bis sein Gewicht nicht mehr abnimmt.

Durch Reduction auf nassem Wege bestimmt man die Menge des Quecksilbers in einer zu untersuchenden Substanz am besten und genauesten. Andere Methoden erfüllen nur sehr unvollkommen diesen Zweck. Das Oxyd kann z. B. aus Auflösungen durch Alkalien nicht ganz vollständig gefällt werden.

Man bestimmt oft die Menge des Quecksilbers in einer Substanz, indem man es von den andern Bestandtheilen abdestillirt. Diese Methode erfordert indessen sehr viele Vorsicht, und giebt selbst bei der gröfsten Behutsamkeit nicht so genaue Resultate, wie die Reduction auf nassem Wege. Das Verfahren dabei ist folgendes: Die quecksilberhaltige Substanz wird in einer kleinen Retorte gewogen, und dann, wenn das Quecksilber darin als Oxyd, oder als Sauerstoffsalz, oder als Schwefelmetall enthalten ist, mit kohlensaurem Alkali oder mit reinem Kalke gemengt. Das Alkali greift zu sehr das Glas an, weshalb Kalk vorzuziehen ist; am besten ist es aber, Kalk und Alkali gemeinschaftlich anzuwenden, wobei indessen berücksichtigt werden mufs, ob noch andere Bestandtheile im Rückstande quantitativ bestimmt werden sollen. Man zieht darauf den Hals der Retorte zu einer feinen Röhre

aus, die indessen nicht zu dünn sein darf; darauf leitet man ihn in eine kleine Vorlage, die so viel Wasser enthält, dafs die Mündung des Retortenhalses dicht über die Oberfläche desselben reicht. Würde man den Retortenhals etwas unter Wasser bringen, so könnte dies leicht in die Retorte steigen, wenn die Hitze beim Destilliren auch nur auf einen Augenblick gemildert würde. Ist die Retorte sehr klein, so kann die Destillation über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; besser ist es indessen, einen kleinen Ofen anzuwenden, doch mufs man dann Sorge tragen, keine starke Hitze zu geben, bei welcher das Glas weich wird oder gar schmilzt.

Das destillirte Quecksilber sammelt sich auf dem Boden der Vorlage unter dem Wasser. Hat man während der Operation die Vorlage auch noch von aufsen kalt erhalten, so braucht man nicht zu befürchten, dafs eine wägbare Menge Quecksilber als Dampf verflüchtigt ist. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals der Retorte bei der Kugel ab, und spült die Quecksilberkügelchen, die noch im Retortenhalse sitzen, mit Wasser in die Vorlage. Das Quecksilber wird darauf an der Luft getrocknet und gewogen.

War die Quecksilberverbindung sehr flüchtig, enthielt sie z. B. Quecksilberchlorid oder Quecksilberchlorür, so ereignet es sich fast immer, dafs durch die Hitze ein Theil davon verflüchtigt wird, ehe noch die alkalische Substanz die Zersetzung bewirken konnte, besonders wenn sie nur unvollkommen damit gemengt ist. In diesen Fällen ist es gut, die quecksilberhaltige Substanz, wenn sie mit dem Alkali gemengt ist, mit Wasser stark zu befeuchten und etwas stehen zu lassen. Es entsteht dadurch eine Zersetzung, und Quecksilberoxyd scheidet sich aus; dieses wird schon durch die Hitze allein in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt. — Man braucht dies nicht zu befürchten, wenn das Quecksilber als Oxyd oder als Schwefelmetall in der Substanz enthalten ist.

Es ist bemerkenswerth, dafs man oft auf diese Weise dem Gewichte nach ein wenig Quecksilber mehr erhält, als man erhalten sollte.

Ist das Quecksilber in einer metallischen Verbindung mit nicht flüchtigen Metallen vereinigt, so kann man die Menge desselben oft genau dadurch finden, dafs man diese Legirung glüht, wodurch das Quecksilber verflüchtigt wird, während die feuerbeständigen Metalle zurückbleiben, deren Menge man dann bestimmt, und die des Quecksilbers durch den Verlust findet. Werden die zurückbleibenden Metalle beim Zutritt der Luft nicht oxydirt, so kann das Glühen in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; werden sie indessen bei erhöhter Temperatur, beim Zutritt der Luft, verändert, so mufs das Glühen in einer kleinen Retorte geschehen, deren Hals nach Verflüchtigung des Quecksilbers zugeschmolzen wird, während die Retorte noch glüht.

Bestimmung des Quecksilberoxyduls. — Ist dasselbe in einer Auflösung enthalten, so kann es durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällt und als Quecksilberchlorür bestimmt werden. Es ist hierbei nothwendig, dafs die Auflösung sehr verdünnt und möglichst wenig freie Salpetersäure enthalten mufs, weil durch diese eine geringe Menge von Quecksilberchlorür in Chlorid verwandelt werden könnte, das aufgelöst bleibt.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Silberoxyd. — Vom Silberoxyd trennt man das Quecksilberoxyd vollständig durch Chlorwasserstoffsäure, wodurch blofs das Silberoxyd gefällt wird. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Quecksilber nach einer der Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind.

Hat man eine Verbindung von Quecksilberoxydul und Silberoxyd zu untersuchen, so mufs das Oxydul in Oxyd verwandelt werden. Dies geschieht in den meisten

sten Fällen dadurch, dafs man die trockene Substanz oder die Auflösung derselben mit Salpetersäure heifs digerirt.

In metallischen, oder auch in manchen oxydirten Verbindungen kann durch Erhitzen das Quecksilber verflüchtigt werden, wobei das Silber rein zurückbleibt.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Kupferoxyd. — Vom Kupferoxyd werden die Quecksilberoxyde am besten, nach v. Bonsdorff, auf folgende Weise getrennt: Man setzt zu der Auflösung der Oxyde (ist Quecksilberoxydul vorhanden, so wird dasselbe durch Salpetersäure in Oxyd verwandelt) Chlorwasserstoffsäure, sättigt die Auflösung mit Kali, und fällt das Quecksilber als Chlorür auf die Weise, wie es oben, S. 173., angegeben ist. Aus der vom Quecksilberchlorür getrennten Flüssigkeit fällt man das Kupferoxyd durch Kalilösung.

Sind die Oxyde im trocknen Zustande vorhanden, und nicht noch mit andern Substanzen verbunden, so kann die Menge des Kupferoxyds in der Mengung sehr leicht gefunden werden, wenn man eine gewogene Quantität derselben in einem Platintiegel glüht, wobei das Kupferoxyd zurückbleibt, das Quecksilberoxyd sich als Quecksilber und Sauerstoff verflüchtigt, und seiner Menge nach aus dem Verluste bestimmt werden kann.

Trennung des Quecksilberoxyds vom Bleioxyd. — Hat man eine trockene Verbindung von Quecksilberoxyd und irgend einem Oxyde des Bleies zu untersuchen, so kann dies auf folgende Weise geschehen: Man übergiefst die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und erwärmt sie damit, wodurch Chlorblei und Quecksilberchlorid gebildet werden. Es entwickelt sich hierbei freies Chlor, wenn ein Superoxyd des Bleies und nicht gewöhnliches Bleioxyd in der Verbindung enthalten war. Man setzt darauf starken Alkohol hinzu, der das Quecksilberchlorid auflöst, das Chlorblei hingegen ungelöst zurückläfst. Dieses wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt,

mit Alkohol ausgesüfst, darauf getrocknet und gewogen. Die alkoholische Auflösung des Quecksilberchlorids vermischt man mit Wasser, dunstet den Alkohol bei sehr gelinder Wärme ab, und fällt dann das Quecksilber nach einer von den im Vorhergehenden angegebenen Methoden.

Wenn Bleioxyd und Quecksilberoxyd in einer Auflösung mit einer Säure verbunden sind, die sich durch Chlorwasserstoffsäure austreiben läfst, so kann diese Methode ebenfalls angewandt werden. Man versetzt die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure, verdampft diese völlig, und behandelt den Rückstand mit Alkohol.

Eine andere Methode, das Blei- vom Quecksilberoxyd zu scheiden, ist die, dafs man zu der concentrirten Auflösung beider Schwefelsäure setzt, wodurch schwefelsaures Bleioxyd ausgeschieden wird. Die Menge der Schwefelsäure darf nicht zu gering sein, weil sonst, durch Zusatz von Wasser, gelbes basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd entsteht, das durch sehr verdünnte Schwefelsäure nicht aufgelöst wird. Hat sich dasselbe gebildet, so giefst man die überstehende Flüssigkeit ab, und erwärmt den Rückstand mit etwas Schwefelsäure, die nur mit 3 bis 5 Theilen Wasser verdünnt ist; worauf man Wasser hinzufügen kann. Das schwefelsaure Bleioxyd wird mit Wasser ausgesüfst, zu welchem etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt worden ist. — Man kann auch Quecksilber- vom Bleioxyd auf eine Weise trennen, die weiter unten wird angeführt werden.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd. — Es ist keine sichere Methode, um Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd von den Quecksilberoxyden, oder metallisches Wismuth und Cadmium vom Quecksilber genau zu trennen, bekannt. Da diese beiden Oxyde durch Zinnchlorür und phosphorichte Säure nicht reducirt werden, so könnte man auf diese Weise in der zu analysirenden Substanz das Queck-

silberoxyd bestimmen. Phosphorichte Säure ist in diesen Fällen dem Zinnchlorür vorzuziehen, weil man aus der vom reducirten Quecksilber getrennten Flüssigkeit das Wismuthoxyd und Cadmiumoxyd durch Schwefelwasserstoffgas niederschlagen, und dann auf eine Weise bestimmen kann, die im Vorhergehenden angegeben ist. — Das Cadmiumoxyd kann unstreitig auch vermittelst ameisensauren Alkali's, auf dieselbe Weise wie Kupferoxyd, vom Quecksilberoxyd getrennt werden.

Trennung der Quecksilberoxyde von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Das Quecksilber kann aus seinen Auflösungen, es mag nun darin als Oxyd, Oxydul oder Chlorquecksilber enthalten sein, vollständig durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, wenn auch die Auflösung sauer ist. Hierdurch kann man die Quecksilberoxyde von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, so wie von den Erden und Alkalien, trennen, weil diese durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren Auflösung nicht gefällt werden können.

In den Oxydulauflösungen entsteht sogleich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber, in den Oxyd- und Chloridauflösungen hingegen bildet sich reines, schwarzes Schwefelquecksilber erst nach längerem Strömen des Schwefelwasserstoffgases; im Anfange entstehen Verbindungen des Quecksilbersalzes mit Schwefelquecksilber von weifser Farbe, die durch mehr Schwefelwasserstoffgas vollständig in Schwefelquecksilber verwandelt werden.

Weifs man gewifs, dafs in der Auflösung nur Oxyd oder Chlorid, und nicht auch Oxydul vorhanden war, so kann man wohl aus der Menge des erhaltenen Schwefelquecksilbers die Menge des Quecksilbers berechnen; es darf aber auch in diesem Falle nicht Eisenoxyd in der Auflösung vorhanden sein, denn dadurch wird bewirkt,

dafs Schwefel sich mit dem Schwefelquecksilber ausscheidet. Das erhaltene Schwefelquecksilber wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und bei sehr gelinder Wärme so lange getrocknet, bis es bei wiederholten Wägungen nichts an Gewicht verliert.

Das Schwefelquecksilber im Minimum von Schwefel, das aus Quecksilberoxydulauflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, kann nicht mit solcher Genauigkeit bestimmt werden, weil schon bei sehr gelinder Hitze ein Theil davon sich in Schwefelquecksilber im Maximum von Schwefel und in Quecksilber zersetzen kann. Da nun das regulinische Quecksilber schon bei sehr gelinder Hitze merklich flüchtig ist, so verliert der Niederschlag von Schwefelquecksilber im Minimum von Schwefel beim Trocknen immer an Gewicht, wenn man auch dazu nur sehr gelinde Wärme anwendet.

Weifs man nicht mit völliger Sicherheit, dafs man durch Schwefelwasserstoffgas reines Schwefelquecksilber im Maximum von Schwefel erhalten hat, oder will man nicht aus dem Gewichte desselben die Menge des Quecksilbers bestimmen, so mufs das erhaltene Schwefelquecksilber noch ferner untersucht werden.

Die beste Methode, welche man dann befolgen kann, ist folgende: Das Schwefelquecksilber wird auf einem kleinen Filtrum von nicht zu dickem Papiere gesammelt und ausgesüfst; darauf bringt man es feucht mit dem Filtrum in eine ziemlich grofse Flasche, die zwar eine etwas weite Mündung haben mufs, aber doch mit einem gläsernen Stöpsel mufs verschlossen werden können. Hierin übergiefst man es mit nur wenig verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so dafs ungefähr die Flasche bis zum zwölften Theil ihres Volumens damit angefüllt ist. Alsdann leitet man einen langsamen Strom von Chlor durch die Flüssigkeit, wodurch nach und nach das Schwefelquecksilber vollständig zersetzt wird. Das Quecksilber verbindet sich mit dem Chlor, und bildet damit Quecksilberchlorid, das

von der Flüssigkeit aufgelöst wird, während ein Theil des Schwefels in Schwefelsäure verwandelt wird, ein anderer Theil desselben aber ungelöst bleibt, und sich erst dann gänzlich auflösen würde, wenn man noch längere Zeit das Chlorgas durch die Flüssigkeit strömen liefse. Man hört indessen mit der Chlorentwickelung auf, wenn der ungelöste Schwefel eine gelbe Farbe erhalten hat; man nimmt das Gasleitungsrohr aus der Flasche, spült es sorgfältig mit Wasser ab, und setzt das Gefäfs einer sehr gelinden Digestionswärme aus, wodurch das freie Chlor verschwindet. Nach dem Erkalten filtrirt man die Flüssigkeit vom Schwefel ab, süfst diesen aus, und bestimmt aus der filtrirten Auflösung das Quecksilber entweder durch Reduction vermittelst phosphorichter Säure oder Zinnchlorür, oder besser noch durch ameisensaures Alkali.

Man kann diese Methode auch anwenden, wenn in einer quecksilberhaltigen Flüssigkeit sehr viel Salpetersäure enthalten ist, wodurch, wie schon oben angeführt worden, die unmittelbare Bestimmung durch Zinnchlorür ungenau wird.

Auch aus neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten kann man das Quecksilber vollständig, aber nur in der Kälte, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen, ohne dafs durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels in der Kälte Schwefelquecksilber aufgelöst wird. Es ist indessen gut, das auf diese Weise erhaltene Schwefelquecksilber durch Chlor in Quecksilberchlorid, und dies durch ameisensaures Alkali in Quecksilberchlorür zu verwandeln, um die Menge des Quecksilbers zu bestimmen; aus dem Gewichte des Schwefelquecksilbers den Gehalt an Quecksilber zu berechnen, giebt in diesem Falle ein weniger genaues Resultat.

Das Quecksilber kann von allen nicht flüchtigen Oxyden leicht geschieden werden, wenn, wie schon oben angeführt worden, die Mengung derselben erhitzt wird, wo-

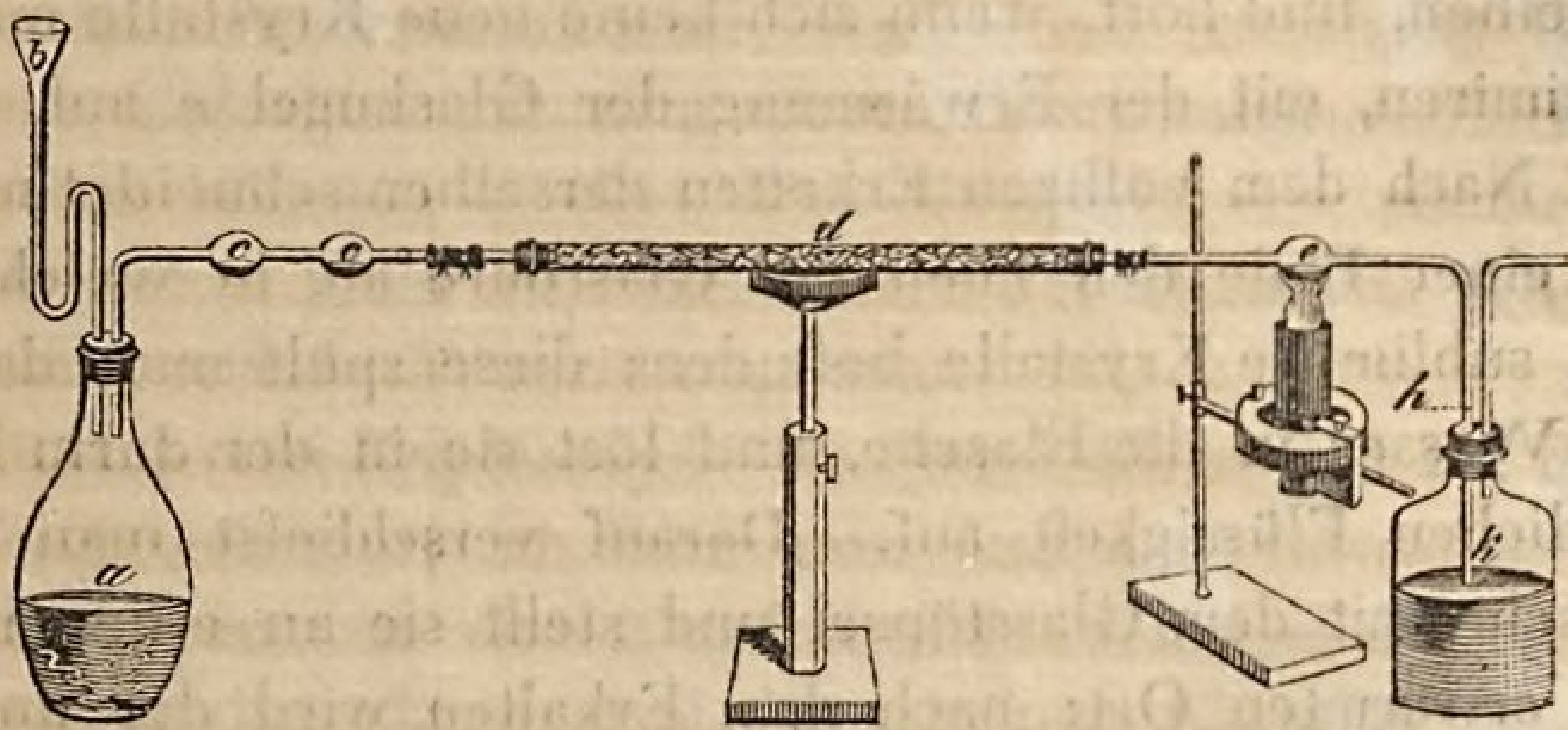
durch das Quecksilberoxyd als Quecksilber und Sauerstoffgas entweicht. — Sind die Oxyde als Salze im aufgelösten Zustande in Flüssigkeiten enthalten, so könnte man sie durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle fällen, und diese im getrockneten Zustande ebenfalls in einem kleinen Porcellantiegel erhitzen, wodurch Schwefelquecksilber entweichen, und die andern Schwefelmetalle zurückbleiben würden. Man würde in diesen Fällen das Quecksilber des Oxyds und das Schwefelquecksilber nicht unmittelbar erhalten können. Soll dies geschehen, so mufs das Erhitzen in einer kleinen Retorte geschehen, doch auch dann ist die genaue Bestimmung des Quecksilbers sehr schwer.

Besser verfährt man in diesem Falle, wenn man die Schwefelmetalle durch Chlorgas in Chlormetalle und in Chlorschwefel verwandelt, und das Quecksilberchlorid vom nicht flüchtigen Chlormetall abtreibt.

Um diesen Versuch anzustellen, werden die erhaltenen Schwefelmetalle auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und schnell ausgesüfst, darauf vorsichtig bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Noch besser ist es, die Schwefelmetalle zuerst nicht zu erwärmen, sondern mit dem Filtrum über Schwefelsäure, am besten im luftleeren Raume, zu trocknen; hat man sie auf diese Weise vollkommen getrocknet, so erwärmt man sie sehr gelinde, um sie wägen zu können. Hierdurch verhindert man die Oxydirung einer geringen Menge der Schwefelmetalle, die nicht zu vermeiden ist, wenn die feuchten Schwefelmetalle beim Zutritt der Luft getrocknet werden.

Von den getrockneten Schwefelmetallen bringt man eine hinreichende Menge in eine kleine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, die mit der Fahne einer Feder sorgfältig gereinigt werden. Die Glaskugel ist leer gewogen worden; man wägt sie mit den Schwefelmetallen noch einmal, und erfährt dadurch die Menge, welche zum Versuche angewandt wird.

Man entwickelt nun Chlor aus der Flasche *a*, die ein Gemenge von Chlornatrium und Braunstein enthält, zu welchem durch den Sicherheitstrichter *b* concentrirte



Schwefelsäure, die mit ungefähr einem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden ist, nach und nach gegossen wird, bis ein regelmäfsiger langsamer Strom von Chlorgas sich dadurch entwickelt. Durch das Chlorcalcium der Röhre *d* wird das Chlorgas vollständig von aller Feuchtigkeit befreit.

Statt des Sicherheitstrichters *b* kann man sich auch eines gewöhnlichen Trichters mit langem Schenkel bedienen, wie er S. 116. abgebildet ist. Man hat dann nur nöthig, einen Glasstab in denselben zu stecken, der nur bis zu dem Anfange des langen Schenkels des Trichters reicht, so dafs die in den Trichter gegossene Schwefelsäure nur tropfenweise in die Flasche *a* fallen kann.

Wenn der ganze Apparat mit Chlorgas angefüllt ist, erwärmt man die Schwefelmetalle in der Kugel *e* sehr mäfsig. Es entwickelt sich zuerst Chlorschwefel, der in die Flasche herabfliefst und durch's Wasser zersetzt wird, indem Schwefel sich ausscheidet. Die Metalle verbinden sich ebenfalls mit dem Chlor, und das flüchtige Quecksilberchlorid kann vollständig durch blofse Erwärmung vom nicht flüchtigen Chlormetall getrennt werden. Es setzen sich nicht weit von dem rechten Winkel der Glasröhre

spiefsige Krystalle an, die aus Quecksilberchlorid bestehen und eine Glasröhre von sehr geringem Durchmesser bald verstopfen würden; man sucht sie durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe immer weiter von der Kugel *e* abzutreiben, und hört, wenn sich keine neue Krystalle mehr sublimiren, mit der Erwärmung der Glaskugel *e* auf.

Nach dem völligen Erkalten derselben schneidet man mit einer Feile den Theil der Glasröhre ab, in welchem sich sublimirte Krystalle befinden; diese spült man dann mit Wasser in die Flasche, und löst sie in der darin befindlichen Flüssigkeit auf. Darauf verschliefst man die Flasche mit dem Glasstöpsel und stellt sie an einen mäfsig erwärmten Ort; nach dem Erkalten wird der ungelöste Schwefel von der Flüssigkeit abfiltrirt. Wenn man sehr lange das Chlorgas entwickelt hat, ist manchmal aller Schwefel aufgelöst und in Schwefelsäure verwandelt worden. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit wird, wenn sie nach freiem Chlor riecht, so lange beim Zutritt der Luft erwärmt, bis sie geruchlos ist; darauf fällt man aus ihr das Quecksilber nach einer oben angeführten Methode.

In der Kugel *e* sind die nicht flüchtigen Chlormetalle enthalten. Man kann in den meisten Fällen schon aus dem Gewichte derselben den Gehalt an Metall berechnen, wenn man nach dem Versuche die Kugel *e* schnell wägt, das Chlormetall in Wasser auflöst, und sodann die getrocknete Kugel wiederum wägt.

Auf diese Weise lassen sich auch Silberoxyd, Bleioxyd und Kupferoxyd vom Quecksilberoxyd scheiden, wenn man die Auflösung dieser Oxyde durch Schwefelwasserstoffgas gefällt hat. Besonders kann das Bleioxyd auf die Weise besser vom Quecksilberoxyd getrennt werden, als durch Schwefelsäure. Hat man die Oxyde durch Schwefelwasserstoffgas aus der Auflösung gefällt, so braucht man die erhaltenen Schwefelmetalle nicht im luftleeren Raume zu trocknen; es kann dies beim Zutritt der Luft

geschehen, weil Schwefelblei und Schwefelquecksilber sich weniger leicht an der Luft oxydiren, als andere Schwefelmetalle. Man mufs bei der Zersetzung des Schwefelbleies durch Chlorgas darauf sehen, dafs die Kugel *e* nur sehr gelinde erwärmt wird, weil durch zu starke Hitze etwas Chlorblei mit dem Quecksilberchlorid verflüchtigt werden könnte. — Aus dem Gewichte des erhaltenen Chlorbleies kann man die Menge des Bleioxyds genauer als auf andere Weise bestimmen.

Hat man Kupferoxyd vom Quecksilberoxyd auf diese Weise getrennt, so kann man aus dem Gewichte des Chlorkupfers in der Kugel *e* nicht den Gehalt an Kupferoxyd berechnen, weil das erhaltene Chlorkupfer eine Mengung von Kupferchlorür und Kupferchlorid nach unbestimmten Verhältnissen ist. Je gröfser die Hitze beim Erwärmen der Kugel gewesen ist, desto gröfser ist die Menge des Kupferchlorürs. Man taucht die Kugel *e* in Wasser, welches Salpetersäure enthält, wodurch das Ganze aufgelöst wird und aus der Auflösung durch Kalilösung als Kupferoxyd gefällt werden kann.

Die Oxyde des Eisens und des Wismuths lassen sich nicht auf diese Weise vom Quecksilberoxyd trennen, weil die Chlorverbindungen jener Metalle flüchtig sind.

Bestimmung der Mengen von Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul, wenn diese zusammen vorkommen. — Sind in einer Auflösung Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugleich enthalten, und sollen die Mengen von beiden bestimmt werden, so setzt man zu der Flüssigkeit, die aber, vorzüglich wenn sie sauer ist, mit vielem Wasser verdünnt werden mufs, Chlorwasserstoffsäure, wodurch das Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür gefällt wird. Man filtrirt dieses auf einem gewogenen Filtrum, trocknet es bei höchst gelinder Wärme so lange, bis es nicht mehr an Gewicht abnimmt, wägt es, und berechnet daraus die Menge des

Quecksilberoxyduls. Aus der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das in derselben vorhandene Quecksilberoxyd nach einer der Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, und berechnet aus dem erhaltenen Quecksilber die Menge des in der Auflösung enthaltenen Quecksilberoxyds.

Beim Fällen des Quecksilberchlorürs mufs man die Vorsicht beobachten, die Flüssigkeit, vorzüglich wenn sie Salpetersäure enthält, mit sehr vielem Wasser zu verdünnen, weil sonst eine geringe Menge von Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid umgewandelt werden könnte. Man mufs ferner das erhaltene Quecksilberchlorür nicht sogleich, sondern erst nach einer Weile filtriren; vorzüglich aber mufs man die Anwendung der Wärme vermeiden, weil dann schon Chlorwasserstoffsäure allein Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid umwandeln kann, indem sich dabei regulinisches Quecksilber abscheidet.

Ist die Substanz, welche Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd enthält, unlöslich im Wasser, so behandelt man sie in der Kälte mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wodurch in den meisten Fällen das Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür ungelöst zurückbleibt, während das Oxyd als Quecksilberchlorid aufgelöst wird, aus welcher Auflösung man das Quecksilber reducirt. Enthält hingegen die im Wasser unlösliche Substanz Salpetersäure, so ist es gut, dieselbe erst in sehr verdünnter Salpetersäure aufzulösen, und dann zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure zu setzen. Würde man diese Säure, wenn auch im verdünnten Zustande, zu der unlöslichen salpetersäurehaltigen Substanz setzen, so könnte dadurch etwas Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorid aufgelöst werden.

XXVI. Rhodium.

Bestimmung des Rhodiums. — Das Rhodium, wenn es als Oxyd oder als Chlorid in einer Auflösung enthalten ist, wird, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. XIII. S. 454.), am besten auf die Weise bestimmt, dafs man die Auflösung mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse versetzt, die Flüssigkeit eintrocknet, und die trockene Masse in einem Platintiegel glüht. Nach Auflösung derselben bleibt Rhodiumoxyd zurück, welches man auf ein Filtrum bringt, und zuerst mit Chlorwasserstoffsäure, und dann mit Wasser wäscht; es wird mit dem Filtrum geglüht und durch Wasserstoffgas reducirt, wodurch es sich leicht reduciren läfst. Das erhaltene Metall wird gewogen. Diese Reduction durch Wasserstoffgas kann auf dieselbe Weise, wie die des Kobaltoxydes, geschehen, welche S. 116. beschrieben worden ist. Sie wird so leicht bewirkt, dafs es kaum nothwendig ist, Wärme dabei anzuwenden.

Es ist schwer, das Rhodium in seinen Auflösungen von andern Metallen zu scheiden, da es durch Schwefelwasserstoffgas nicht vollständig, sondern nur gröfstentheils gefällt wird. In der Natur kommt es mit nur wenigen von den Substanzen, die im Vorhergehenden abgehandelt worden sind, verbunden vor; es ist daher nicht nöthig, hier anzugeben, wie es von allen getrennt wird. — Das Rhodium findet sich nur in den Platinerzen; wie es von den Metallen derselben zu trennen ist, wird weiter unten beim Platin gezeigt werden.

Trennung des Rhodiums von mehreren andern Metallen. — Da das metallische Rhodium selbst in Königswasser unlöslich ist, so könnte man es durch einfache Säuren von andern Metallen trennen; doch in Legirungen ist das Rhodium sehr oft in einem solchen Zustande, dafs es selbst von einfachen Säuren zugleich

mit den andern Metallen aufgelöst wird, und in manchen Fällen wieder verhindert, daſs diese vollständig dadurch aufgelöst werden.

Um das Rhodium leicht aufzulösen, bedient man sich, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 452.), des zweifach schwefelsauren Kali's, mit welchem man es zusammenschmilzt. Das Rhodium wird darin beim Glühen unter Entwickelung von schweflichter Säure gelöst, aber die Lösung geschieht langsam, und erfordert, daſs der Platintiegel, während des Schmelzens, mit einem gut schlieſsenden Deckel bedeckt werde, damit der Ueberschuſs von Säure nicht leicht fortrauche. Sobald bei Abnahme des Deckels die Salzmasse an der Oberfläche gesteht und krystallisirt, wird der Tiegel vom Feuer genommen und abgekühlt; dann zieht man das Salz mit kochendem Wasser aus, und behandelt das Ungelöste mit einer neuen Menge von zweifach schwefelsaurem Kali. Das geschmolzene Salz ist, wenn es wenig Rhodium enthält, roth und durchsichtig; wenn es aber damit fast gesättigt ist, sieht es dunkel und schwarz aus. Nach dem Erkalten ist es dunkel oder hellgelb gefärbt, je nachdem der Metallgehalt desselben mehr oder weniger bedeutend ist. Von kaltem Wasser wird es langsam, hingegen von heiſsem leicht aufgelöst; die Lösung ist gelb.

So lange noch das Salz Farbe annimmt, muſs die Umschmelzung wiederholt werden. Um nicht bei Analysen zu groſse Mengen von zweifach schwefelsaurem Kali gebrauchen zu müssen, kann man, wenn dasselbe den gröſsten Theil seiner freien Säure verloren zu haben scheint, abgewogene Mengen von destillirter Schwefelsäure hinzusetzen, das Ganze dann vorsichtig so lange erhitzen, bis das Wasser der Säure verjagt ist, und dann die Schmelzung fortsetzen. Das Ungelöste muſs so oft umgeschmolzen werden, bis man sich durch die Farblosigkeit des Flusses überzeugt hat, daſs das Salz kein Rhodium mehr aufnimmt. — Hierdurch kann man das

Rhodium von Metallen, die mit ihm verbunden vorkommen und vom zweifach schwefelsauren Kali nicht angegriffen werden, trennen.

Trennung des Rhodiums vom Kupfer. — Ist in einer Auflösung Rhodium und Kupfer enthalten, so trennt man diese, nach Berzelius, auf folgende Weise: Man giefst die Flüssigkeit in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, und leitet so lange Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, bis sie damit gesättigt ist. Alsdann verschliefst man die Flasche und läfst sie 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen; das Schwefelkupfer ist dann vollständig, und das Schwefelrhodium gröfstentheils gefällt. Die Flüssigkeit filtrirt man, und erhält noch aus ihr, durch Erwärmung und Abdampfung, Schwefelrhodium, welches zu den andern Schwefelmetallen hinzugefügt wird. Diese werden dann im noch feuchten Zustande im Platintiegel geröstet, so lange noch etwas schweflichte Säure gebildet wird. Nach beendigter Röstung übergiefst man die Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure; es färbt sich diese grün, indem sie basisch schwefelsaures Kupferoxyd auflöst, während Rhodiumoxyd ungelöst zurückbleibt. Aus der Auflösung fällt man durch Kaliauflösung das Kupferoxyd.

In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit ist noch etwas Rhodium enthalten. Man erhält es, nachdem die Auflösung durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreit worden ist, durch kohlensaures Natron auf die oben beschriebene Weise. Das erhaltene Rhodiumoxyd reducirt man durch Wasserstoffgas und wägt das metallische Rhodium.

Trennung des Rhodiums vom Eisen. — Das Rhodium kann, aufser mit Kupfer, noch mit Eisen bei Analysen verbunden vorkommen, da man in neuern Zeiten das Rhodium in kleinen Mengen mit Stahl legirt hat. Vom Eisen trennt man es, nach Berzelius, auf folgende Weise: Aus der sauren Auflösung fällt man durch Schwe-

felwasserstoffgas den gröfsten Theil des Rhodiums als Schwefelrhodium; dies röstet man, und verwandelt es dadurch in Rhodiumoxyd. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salpetersäure versetzt und erhitzt, wodurch das Eisenoxydul in Eisenoxyd umgeändert wird. Man fällt dieses durch Ammoniak, wäscht, glüht und wägt es. Das erhaltene Eisenoxyd enthält noch Rhodiumoxyd, und zwar in einem solchen Zustande, dafs es mit dem Eisenoxyd von Chlorwasserstoffsäure gelöst wird. Das Eisenoxyd reducirt man durch Wasserstoffgas, und löst das Metall in Chlorwasserstoffsäure, die zuletzt erwärmt werden mufs, auf. Es bleibt alsdann die geringe Menge des Rhodiums in einem noch nicht ausgemittelten Zustande zurück, doch verwandelt es sich beim Glühen an offner Luft in Rhodiumoxyd. Man zieht das Gewicht desselben von dem des Eisenoxyds ab, und berechnet daraus die Menge des Eisens.

Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch etwas Rhodium. Man erhält dies, wenn man die Auflösung mit einer hinreichenden Menge von kohlensaurem Natron versetzt, bis zur Trocknifs abdampft, den Rückstand glüht und mit heifsem Wasser behandelt; es bleibt dann Rhodiumoxyd ungelöst zurück. Die erhaltenen Mengen von Rhodiumoxyd werden vereinigt und mit Wasserstoffgas reducirt.

Trennung des Rhodiums von den alkalischen Metallen. — Ist Rhodium als Chlorid mit alkalischen Chlormetallen verbunden, und soll es von denselben quantitativ geschieden werden, so geschieht dies, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 439.), sehr leicht auf folgende Weise: Man bringt eine gewogene Menge der Chlormetalle in einen solchen Apparat, wie S. 116. abgebildet ist, und erhitzt sie, während man so lange Wasserstoffgas darüber leitet, bis das Chlorid des Rhodiums unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas reducirt worden ist, und bis sich keine weifse

Nebel mehr bilden, wenn ein Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, an das Ende des Apparats, wo das Wasserstoffgas ausströmt, gehalten wird. Man wägt darauf die Glaskugel, in welcher das zu untersuchende Salz gelegen hat, löst dies in Wasser auf, filtrirt das reducirte Rhodium, trocknet es, glüht es in einem Strome von Wasserstoffgas und wägt es. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche das nicht reducirte alkalische Chlormetall aufgelöst enthält, wird bis zur Trocknifs verdunstet; der Rückstand erhitzt und gewogen.

XXVII. Palladium.

Bestimmung des Palladiums. — Das Palladium kann aus seinen Auflösungen, in welchen es gewöhnlich als salpetersaures Oxydul oder als Chlorür enthalten ist, nach Wollaston, am besten durch eine Auflösung von Quecksilbercyanid gefällt werden. Ist in der Auflösung nur wenig Palladium enthalten, so zeigt sich die Fällung durch Quecksilbercyanid nicht sogleich; die Flüssigkeit trübt sich erst nach einer Weile, und giebt einen hellgelben, nach dem Trocknen graugelb werdenden Niederschlag. Dieser wird geglüht; es bleibt metallisches Palladium zurück, dessen Menge bestimmt wird. Beim Glühen läuft zwar das Palladium blau an, doch erhält es dadurch keine wahrnehmbare Gewichtszunahme. — Es ist hierbei nöthig, dafs man die Auflösung, wenn sie sauer ist, durch kohlensaures Natron neutralisirt.

Wenn Palladium durch Quecksilbercyanid aus einer Auflösung gefällt werden soll, die Alkohol enthält, so ist es nöthig, sich vorher davon zu überzeugen, dafs aufser Palladium keine anderen Metalle darin enthalten sind. Denn durch eine Auflösung von Quecksilbercyanid erhält man in Auflösungen einiger anderer Metalle, wie Platin, Gold u. s. w., wenn dieselben Alkohol enthalten, und damit längere Zeit in Berührung gewesen und erwärmt wor-

den sind, Niederschläge, die einige Aehnlichkeit mit dem Niederschlage des Cyanpalladiums haben, und die man für dasselbe halten kann.

Trennung des Palladiums vom Eisen und andern Metallen. — Das Palladium läfst sich aus seinen sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällen, wodurch man es vom Eisen und andern Metallen, welche aus sauren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, leicht trennen kann. Das gebildete Schwefelpalladium wird durch Rösten in basisch schwefelsaures Palladiumoxyd umgeändert, und dann in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; man neutralisirt diese Lösung mit kohlensaurem Natron, und fällt aus ihr durch Quecksilbercyanid das Palladium als Cyanpalladium, das geglüht wird.

Trennung des Palladiums vom Kupfer. — Theils durch Schwefelwasserstoffgas, vorzüglich aber durch Quecksilbercyanid, kann man das Palladium aus Auflösungen von fast allen Metallen, die mit demselben verbunden sein können, trennen, ausgenommen vom Kupfer. Mit diesem kommt es zusammen im rohen Platin vor, und kann davon, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 561.), auf folgende Weise getrennt werden: Man fällt beide Metalle durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung als Schwefelmetalle, und röstet diese noch feucht mit dem Filtrum, so lange sich noch schweflichte Säure entwickelt. Hierdurch verwandeln sie sich in basisch schwefelsaure Oxyde, die man in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Die Lösung wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt, und darauf bis zur Trocknifs verdunstet; man erhält dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kaliumpalladiumchlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze werden durch Alkohol von 0,833 spec. Gewicht ausgezogen, und das Palladiumsalz, welches darin unlöslich ist, bleibt zurück; es wird auf ein gewogenes Filtrum

trum gebracht und mit Alkohol gewaschen. Darauf trocknet man es und wägt es; es enthält 28,84 Procent Palladium. Man kann die Salzmasse auch in siedend heifsem Wasser auflösen, mit Quecksilbercyanid fällen, und auf diese Weise den Palladiumgehalt bestimmen; allein diese Methode ist umständlicher. Sie verdient indessen den Vorzug, wenn man zu viel Chlorkalium durch den Alkohol auszuziehen hat.

Die weingeistige Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche indessen ganz vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols verdunstet, und die Salzmasse in Wasser aufgelöst; darauf fällt man durch Kaliauflösung das Kupferoxyd und bestimmt die Menge desselben.

Nach Döbereiner (Annal. der Pharmacie, B. XIV. S. 16.) kann man Kupfer vom Palladium auch auf die Weise trennen, dafs man zu der gehörig verdünnten salpetersauren Auflösung beider Metalle die Auflösung von einem ameisensauren Alkali setzt, und das Ganze so lange erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr gebildet und entwickelt wird. Das Palladiumoxydul wird reducirt und als ein graues Pulver, oder oft auch in spiegelglänzenden Blättchen abgeschieden, während das Kupferoxyd aufgelöst bleibt.

Trennung des Palladiums vom Silber. — Sind beide Metalle in einer salpetersauren Auflösung enthalten, so kann, vermittelst Chlorwasserstoffsäure, das Silberoxyd als Chlorsilber gefällt werden.

Trennung des Palladiums von den alkalischen Metallen. — Ist Palladium als Chlorür mit alkalischen Chlormetallen verbunden, und soll es von denselben quantitativ geschieden werden, so geschieht dies auf dieselbe Weise, wie Rhodiumchlorid von alkalischen Chlormetallen getrennt wird (S. 190.). Das reducirte Palladium kann indessen an der Luft, und braucht nicht in Wasserstoffgas geglüht zu werden.

XXVIII. Iridium.

Bestimmung des Iridiums. — Das Iridium kann man auf folgende Weise aus seinen Auflösungen fällen, und zugleich von fast allen andern Metalloxyden, von denen im Vorhergehenden geredet worden ist, trennen: Man concentrirt die Auflösung desselben, versetzt sie mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fügt dann sehr starken Alkohol hinzu, so dafs die Flüssigkeit ungefähr auf einen Alkoholgehalt von 60 Procent ihres Volumens kommt. Es werden hierdurch in Alkohol unlösliche Doppelsalze von Iridiumchlorid mit Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak gefällt und vollständig niedergeschlagen, wenn die Flüssigkeit einen kleinen Ueberschufs von Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak enthält. Man wäscht den Niederschlag mit Weingeist aus. Will man in dem gebildeten Doppelsalze das Iridium bestimmen, und ist dies durch Chlorkalium gefällt worden, so behandelt man es mit Wasserstoffgas auf dieselbe Weise, wie es beim Kaliumrhodiumchlorid geschieht (S. 190.). Ist das Doppelsalz durch Chlorwasserstoff-Ammoniak gefällt, so bleibt dabei gleich metallisches Iridium zurück, dessen Menge man bestimmt; es entweichen Chlorwasserstoff-Ammoniak und Chlorwasserstoffgas.

Andere Methoden, das Iridium abzuscheiden, werden bei der Trennung desselben vom Osmium und Platin im Folgenden umständlich erwähnt werden.

Trennung des Iridiums von andern Metallen. — Das Iridium kann aus seinen Auflösungen, wenn diese sauer gemacht worden sind, vollkommen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden. Es bilden sich hierbei Schwefelungsstufen des Iridiums, die den Oxydationsgraden desselben in der Auflösung entsprechen. Sie sind dunkelbraun oder fast schwarz, und gleichen völlig de-

nen, welche man von Platin, Palladium und Rhodium erhält. Sie werden beim Trocknen nicht sauer. Man kann durch Schwefelwasserstoffgas leicht Iridium von Substanzen trennen, die in einer sauren Auflösung nicht dadurch gefällt werden. Das gebildete Schwefeliridium löst sich in kalter Salpetersäure ohne Rückstand auf, und kann aus dieser Auflösung, wenn sie concentrirt ist, durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, Chlorkalium, oder Chlorwasserstoff-Ammoniak und Alkohol gefällt werden.

Da sich Schwefeliridium auch in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst, so könnte es dadurch von mehreren Metalloxyden getrennt werden, deren Schwefelverbindungen darin unlöslich sind. Aus einer solchen Auflösung durch eine Säure gefällt, ist das Schwefeliridium, nach Berzelius, bis zu einem gewissen Grade mit rothbrauner Farbe im Wasser löslich, so dafs das Waschwasser, nachdem die Säure durchgegangen ist, stark gefärbt wird. Ein grofser Ueberschufs an Säure hindert indessen die Löslichkeit des Iridiums, und daher scheidet sich beim Verdunsten der Flüssigkeit in dem Maafse, als die Säure concentrirter wird, das Aufgelöste wieder ab, obgleich nicht Alles gefällt wird. Eine kleine Quantität von Salpetersäure in der Flüssigkeit oxydirt beim Verdunsten das Schwefeliridium dann zu schwefelsaurem Iridiumoxyd.

XXIX. Osmium.

Bestimmung des Osmiums. — Die quantitative Bestimmung des Osmiums ist wegen der Flüchtigkeit seines höchsten Oxyds mit vielen Schwierigkeiten verknüpft.

Befindet es sich in einer zu untersuchenden Verbindung als metallisches Osmium, und kann diese durch Königswasser vollständig aufgelöst werden, so bewirkt man die Auflösung in einer Glasretorte, die mit einer Vorlage versehen ist; wird darauf die Säure sorgfältig abdestillirt, während die Vorlage abgekühlt wird, so ist nach der Ope-

ration die ganze Menge des Osmiums in dem Destillate der Vorlage enthalten.

Man kann die Menge desselben auf verschiedene Weise bestimmen. Ist die Menge des Osmiums in der Flüssigkeit nur sehr gering, so ist es, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 555.), am besten, das Destillat mit Wasser zu verdünnen, und es mit Ammoniak oder einem andern Alkali so zu sättigen, dafs die Säure noch etwas vorwaltet. Man giefst die Flüssigkeit in eine Flasche, welche zugepfropft werden kann und von der Flüssigkeit beinahe gefüllt wird; dann leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange hindurch, bis dieses im Uebermaafse vorhanden ist. Hierauf verstopft man die Flasche und läfst sie ruhig stehen, bis das Schwefelosmium sich gesetzt hat, wozu oft einige Tage erforderlich sind. Das Klare wird abgegossen oder mit einem Heber abgenommen, das Schwefelosmium auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen. Es enthält weniger Osmium, als es eigentlich enthalten sollte, weil es Feuchtigkeit enthält und sich beim Trocknen etwas oxydirt. Die Menge des Osmiums beträgt ungefähr 50 bis 52 Procent.

Ist aber die Menge des Osmiums in einer Flüssigkeit bedeutend, so fällt man es, nach Berzelius, am besten durch Quecksilber, nachdem man zur Auflösung so viel Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, dafs sich das Quecksilber mit dem Chlor verbinden kann. Es fällt dann ein Niederschlag, der aus Quecksilberchlorür, aus einem pulverförmigen Amalgam von Osmium und Quecksilber, und aus eingemengtem Quecksilber, welches sehr wenig Osmium enthält, besteht. Man erhitzt dies in einer Glaskugel, an welcher zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und läfst Wasserstoffgas darüber streichen. Die Dämpfe des regulinischen Quecksilbers und des Quecksilberchlorürs folgen dem Wasserstoffgase, während das Osmium als ein poröses, schwarzes Pulver zurückbleibt,

welches zwar nicht metallisch aussieht, aber einen metallischen Strich annimmt, wenn man darauf drückt. Man bestimmt das Gewicht desselben.

In der von dem Niederschlage abgesonderten Flüssigkeit ist noch etwas Osmium enthalten. Durch längere Digestion mit Quecksilber kann das Osmium zwar ausgefällt werden, doch geht dies nur sehr langsam. Statt dessen ist es besser, die Säure mit Ammoniak zu sättigen, die Flüssigkeit zur Trocknifs abzudunsten, und die Masse in einer Retorte zu erhitzen. Dabei wird das Osmiumsalz vom Ammoniak zersetzt, und das etwa darin enthaltene Quecksilber wird mit dem Chlorwasserstoff-Ammoniak als ein Doppelsalz verflüchtigt.

Nach Döbereiner (Annal. der Pharmacie, B. XIV. S. 17.) kann man das Osmium am besten durch Ameisensäure aus Flüssigkeiten, selbst aus der Auflösung der Osmiumsäure in Kali, metallisch als ein tief dunkelblaues Pulver ausscheiden.

Trennung des Osmiums von andern Metallen, besonders vom Iridium. — Durch die Flüchtigkeit seines Oxydes kann das Osmium sehr leicht von den andern Metallen, mit denen es verbunden vorkommt, bei der Auflösung getrennt werden, ausgenommen von dem Iridium, mit welchem es mehrere natürliche Legirungen bildet. In einer von diesen Legirungen, in dem lichten Osmium-Irid, halten diese beiden Metalle mit einer Festigkeit zusammen, über die man sich mit Recht verwundern mufs. Durch Glühen beim Zutritt der Luft oxydirt sich in dieser das Osmium nicht zu Osmiumsäure, und kann durch den charakteristischen Geruch derselben daher nicht erkannt werden.

Die höchst schwierige Analyse dieser Verbindung geschieht am besten nach Berzelius Vorschlag (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 464.). Man mufs zuerst damit anfangen, sie zu pulvern. Sie bildet mehr oder weniger grofse Körnchen, die sehr hart sind und viele

Festigkeit besitzen. Diese können nicht in einem steinernen Mörser zerstofsen werden, weil sich hierin nicht stark genug stampfen läfst. Am besten geschieht dies in einem Mörser von Stahl, oder in einem Ringe auf einer Stahlplatte. Die Härte der Körner ist so grofs, dafs, wenn die Schläge stark genug sind, sie sich in den Stahl eindrücken und darin sitzen bleiben. Man zerstöfst sie erst so viel wie möglich, und reibt sie dann so fein, dafs sich das Pulver wie Graphit auf der Hand ausstreichen läfst. Wenn sie einmal zerstofsen sind, geht das Zerreiben zu einem feineren Pulver ziemlich leicht vor sich. Man darf am Zerreiben nichts sparen, weil das feine Pulver bald zerlegt, das gröbere dagegen nur schwach angegriffen wird.

Das so erhaltene Pulver kocht man mit Chlorwasserstoffsäure, welche das abgeriebene Eisen unter Brausen auflöst; man giefst die Eisenlösung von dem Pulver ab und wäscht dieses gut aus; darauf mengt man es mit eben so viel oder nicht ganz so viel salpetersaurem Kali, welches erst kurz zuvor geschmolzen und daher wasserfrei ist. Das Gemenge bringt man in eine kleine Porcellanretorte, die man mit einer tubulirten Vorlage versehen hat, aus welcher eine Ableitungsröhre in eine Flasche mit verdünntem Ammoniak geht. Man erhitzt die Retorte im Anfange sehr gelinde, und sieht darauf, dafs die Gasentwickelung nicht so heftig vor sich gehe, weil sonst die Masse in der Retorte leicht übersteigt. Gegen das Ende verstärkt man die Hitze bis zur vollen Weifsgluth. Wenn kein Gas mehr entwickelt wird, läfst man die Retorte erkalten.

Den Inhalt in der Retorte behandelt man mit kaltem Wasser, und thut die Auflösung in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel; hierin vermischt man sie mit vieler Chlorwasserstoffsäure und vieler Salpetersäure, so dafs sie stark sauer wird. Sie riecht dann sehr stark nach Osmium. Das Klare davon wird in eine Retorte gethan und

destillirt, wobei man die Fugen wohl verkleben und die Vorlage gut abkühlen mufs. Der ungelöste Theil wird ebenfalls mit Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure vermischt und in einer besondern Retorte destillirt, wobei das Destillat gleichfalls Osmium, und der Rückstand in der Retorte Iridium nebst einer Portion Osmium enthält. Man mufs hierbei das Klare von dem Ungelösten deshalb absondern, um das Aufstofsen beim Kochen zu verhindern, wobei leicht eine Portion der Iridiumauflösung in die Vorlage getrieben werden kann. Man darf die alkalische Lösung nicht durch Papier filtriren, weil sie von diesem theilweise desoxydirt wird; es wird dann das Papier durch Iridiumoxydul grün gefärbt, und die Lösung geht ungemein schwer durch's Filtrum. Die Salpetersäure wird in überschüssiger Menge zugesetzt, damit sie die Chlordoppelsalze des Osmiums zerstöre, und dieses Metall in sein flüchtiges Oxyd verwandle.

Das, was in beiden Retorten nach der Destillation zurückbleibt, wird filtrirt, mit Chlorkalium versetzt, und zur Verjagung der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure eingetrocknet. Die trockene Salzmasse vermischt man gut mit kohlensaurem Natron, erhitzt sie in einer Retorte auf die vorige Weise, und fängt das etwa entweichende Osmiumoxyd auf; hierauf löst man das Salz im Wasser, wobei das Iridiumoxyd zurückbleibt. Zuweilen enthält es etwas Rhodium, welches man dann durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali auf die Weise auszieht, wie dies oben, S. 188., gezeigt worden ist.

Nach allen diesen Operationen hält das Iridium dennoch eine Portion Osmium zurück, welche ihm sehr hartnäckig anhängt. Man kann es hiervon trennen, wenn man beide mit Wasserstoffgas bei einer sehr gelinden Hitze reducirt, und alsdann an offner Luft so lange dunkelrothglühend erhält, als man noch den Geruch von Osmiumsäure verspürt. Man mufs dabei das Iridium mehrere

Male hinter einander reduciren und oxydiren, um es völlig vom Osmium zu befreien, was dennoch sehr schwer und langsam geschieht. Erhitzt man das Iridium zu stark, bis zur Weifsgluth, so vereinigen sich beide Metalle wiederum innig und schrumpfen zusammen; das Osmium verbrennt dann nicht mehr.

Dafs Gewicht des Iridiums wird nach der Reduction mit Wasserstoffgas bestimmt. Das Osmium scheidet man aus allen erhaltenen Auflösungen, die man zusammengiefst, auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist. Die kleine Menge dieses Metalles, dessen Oxyd durch's Glühen des Iridiums verflüchtigt worden ist, findet man aus dem Gewichtsunterschiede, wenn man das etwas osmiumhaltige Iridiumoxyd nach der ersten Reduction mit Wasserstoffgas wägt, und das Gewicht desselben nach dem letzten Glühen und letzten Reduciren mit Wasserstoffgas wieder bestimmt.

In den Rückständen, die bei der Auflösung der Platinerze in Königswasser zurückbleiben, findet man, aufser den krystallinischen, glänzenden, silberweifsen Schuppen von Osmium-Iridium, welche in einigen Platinerzen vom Ural enthalten sind, nach Berzelius, noch eine Menge von abgerundeten Körnern mit unebener Oberfläche, welche minder reich an Osmium sind, als das krystallinische Osmium-Iridium. Bei der Analyse dieser Körner findet man, aufser dem Osmium und Iridium, noch mehrere Bestandtheile, welche zwar nur eingemengt und unwesentlich, doch aber auf eine solche Weise damit gemengt sind, dafs sie nicht mechanisch abgeschieden werden können. Diese Bestandtheile sind Titansäure, Kieselsäure, Chromsäure, Chromoxyd, Zirconerde und Eisenoxyd; es rührt ihre Gegenwart offenbar von Chromeisen, von Titaneisen und von Hyacinthen her, welche durch's Auge nicht von den Körnern des Osmium-Iridiums geschieden werden können, und sich auch durch Schlämmen nicht davon trennen lassen.

Um diese Körner zu untersuchen, schlägt Berzelius eine andere, als die so eben beschriebene, Methode vor. Die mit salpetersaurem Kali geschmolzene Masse wird mit Wasser gemengt, so dafs alles Salzartige sich darin auflöst. Die Mengung giefst man in eine tubulirte Retorte, worin sie sich klären mufs. Das Aufgelöste wird abgegossen. Man behandelt den Rückstand mit einer neuen Menge Wasser, und giefst dies, wenn es klar geworden ist, ebenfalls ab. Die abgegossenen Flüssigkeiten enthalten Kalisalze von Salpetersäure, von Chromsäure, von Kieselsäure, vom zweiten Oxyde des Iridiums und von einer geringen Menge des höchsten Osmiumoxydes. Durch eine Destillation in einer Retorte mit Chlorwasserstoffsäure erhält man alles Osmium daraus vollständig. Wie aus der Auflösung die übrigen Stoffe quantitativ bestimmt werden, kann erst in der Folge, wenn von ihnen die Rede sein wird, angegeben werden.

Was in der tubulirten Retorte ungelöst zurückgeblieben ist, vermischt man mit Chlorwasserstoffsäure, so dafs noch alles Auflösliche von der Säure ausgezogen wird. Diese destillirt man darauf im Wasserbade, und fährt damit so lange fort, als eine durch den Tubulus der Retorte herausgenommene Probe noch den geringsten Osmiumgeruch hat. Das Destillat ist eine Auflösung vom höchsten Oxyde des Osmiums in Wasser, das etwas Chlor enthält. Der Rückstand in der Retorte, mit einer geringen Menge Wasser behandelt, giebt eine mehr oder weniger dunkelgrüne Flüssigkeit, deren grüne Farbe vom Chromchlorür herrührt. Wenn man nun ferner das Ungelöste mit Spiritus wäscht, so kann man alles Chromchlorür ausziehen, und man behält auf dem Filtrum das Doppelsalz von Chlorkalium und Chloriridium. Die grüne Flüssigkeit, so wie die spirituöse, trüben sich beide, wenn sie nach Verdünnung mit Wasser erhitzt werden; es fällt ein weifses Pulver nieder, das wie Titansäure aussieht, aber zugleich auch Kieselsäure und Zirconerde enthält.

Leichter und genauer kann die Untersuchung des Osmium-Irids angestellt werden, wenn man das Osmium nicht unmittelbar, sondern aus dem Verlust bestimmt.

Man kann dann, nach Berzelius (*Vetenskaps-Acad. Handlingar*, 1833. S. 315.), auf folgende Weise verfahren. Das auf die oben erwähnte Art höchst fein zertheilte Osmium-Irid wird in einem Goldtiegel (in Ermangelung desselben kann ein Silbertiegel dienen) mit Kalihydrat geschmolzen. Dies wird erst nach und nach zum Metallpulver gesetzt; im Anfange wendet man so wenig an, dafs das Pulver nur damit getränkt, aber nicht bedeckt wird, wodurch, wenn man den Zutritt der atmosphärischen Luft sehr begünstigt, die Oxydation sehr beschleunigt wird. Man kann auch etwas chlorsaures Kali hinzusetzen, aber das Brausen, das durch die Entwickelung des Sauerstoffgases entsteht, macht dasselbe bei einer genauen Analyse nicht anwendbar, obgleich es bedeutend die Auflösung des Metallpulvers beschleunigt. — Die Hitze darf kaum bis zum anfangenden Glühen gehen, und man fährt, wenn ungefähr 1 Gramme des Metallpulvers angewendet wird, 1½ Stunden damit fort, während die Masse manchmal mit einem kleinen goldenen Stab umgerührt wird.

Dessen ungeachtet findet man gewöhnlich, dafs nicht die ganze Menge des Metallpulvers oxydirt worden ist, wenn die geschmolzene Masse in Wasser aufgelöst wird. Man kocht daher das Ungelöste mit Chlorwasserstoffsäure aus, und schlämmt vorsichtig das blaue ungelöste Iridiumoxyd vom nicht angegriffenen Metallpulver ab. Man bestimmt das Gewicht desselben, und zieht es von der angewandten Menge ab. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wobei sich Osmiumsäure entwickelt; man setzt etwas Salpetersäure hinzu, und verdunstet das Ganze in einem offenen Gefäfse bis zur Trocknifs. Die Salzmasse wird wiederum in Wasser aufgelöst, mit kohlensaurem Natron so lange versetzt,

bis die Auflösung schwach alkalisch ist, wodurch im Anfange keine scheinbare Fällung entsteht, bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockene Masse bis zum Glühen erhitzt. Die Salzmasse wird mit Wasser behandelt. Riecht die Lösung beim Erwärmen etwas nach Osmiumsäure, so wird sie so lange digerirt, bis dafs der Geruch verschwunden ist. Sie wird darauf filtrirt, und es bleibt auf dem Filtrum ein schön schwarzblaues Iridiumoxyd, das mit einer schwachen Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak gewaschen werden mufs, da es mit reinem Wasser behandelt durch's Filtrum geht. Zuletzt wird der Salmiak mit etwas Spiritus weggenommen. Das Iridiumoxyd, mit Königswasser behandelt, mufs in demselben unauflöslich sein; bei Gegenwart von Platin würde sich dies darin auflösen, in welchem Falle sie, mit Chlorkalium versetzt, abgedampft werden mufs. In der Auflösung ist gewöhnlich Eisenoxyd, das durch Ammoniak gefällt wird und von einem Palladiumgehalt durch Quecksilbercyanid getrennt werden kann.

Das Iridiumoxyd wird mit Wasserstoffgas reducirt, gewogen und darauf einige Male mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen, um Rhodium und Palladium, die darin enthalten sein können, zu trennen. Man behandelt darauf das Iridiumoxyd wiederum mit Wasserstoffgas, und durch den Gewichtsverlust, der sich gegen die frühere Wägung des Iridiums ergiebt, erfährt man die Menge der andern Metalle. — Das aufgelöste Rhodiumoxyd wird auf die Weise gefällt, wie es S. 187. gezeigt worden ist. Es wird nach dem Auswaschen, Glühen und Wägen mit Königswasser behandelt, das etwas Palladium auflösen könnte, welches mit Quecksilbercyanidauflösung gefällt werden kann.

Die Menge des Osmiums in der Verbindung wird nach dieser Methode durch den Verlust gefunden.

Um das so sehr schwer zersetzbare Iridium-Osmid in den Platinrückständen zu zerlegen, und um diese zu

analysiren, hat Wöhler (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXI. S. 161.) folgende Methode vorgeschlagen: Man vermischt diesen Rückstand, ohne ihn fein zu reiben, mit seinem gleichen Gewichte verknisterten und fein geriebenen Chlornatriums. Dieses Gemenge füllt man in eine weite und lange Glasröhre, und legt sie in einen kleinen Ofen, der bei der Verbrennung organischer Substanzen durch Kupferoxyd angewandt wird, und welcher weiter unten, da wo von der Zerlegung der organischen Substanzen gehandelt wird, abgebildet ist. Das eine Ende der Röhre setzt man mit einem Chlorentwickelungs-Apparate in Verbindung, und an das andere fügt man einen kleinen, mit einer Gasleitungsröhre versehenen, tubulirten Ballon, welcher zur Aufnahme der absublimirenden Osmiumsäure dient. Diese Ableitungsröhre wird in ein Gefäfs mit verdünntem Ammoniak geführt, worin sich die weiter fortgeführten Antheile der Osmiumsäure auflösen. — Unter die Röhre legt man alsdann ihrer ganzen Länge nach glühende Kohlen, so dafs das Gemenge in schwaches Glühen kommt. Nun läfst man die Chlorentwickelung beginnen, und das nicht getrocknete Gas in einem nicht zu starken Strom über die Masse streichen. Es wird davon in so grofser Menge und so vollständig absorbirt, dafs in der ersten Zeit keine Blase in das Ammoniak übergeht. Wenn dies in stärkerem Grade zu geschehen anfängt, was, wenn man in einer grofsen Menge, etwa in 100 Grammen, die Menge des Iridiums und Osmiums bestimmen und ausscheiden will, nach ungefähr 2 Stunden der Fall ist, so ist die Operation beendigt; man läfst den Apparat erkalten und nimmt ihn aus einander.

Der Vorgang bei dieser Operation besteht darin, dafs sich Chloriridiumnatrium und Chlorosmiumnatrium bilden, die beide in Wasser lösliche Salze sind, und dafs das Titaneisen, Chromeisen und andere Stoffe unangegriffen, also unlöslich bleiben. Durch die Feuchtigkeit des Chlor-

gases aber scheint das Chlorosmium beständig wieder in der Art zersetzt zu werden, dafs sich Chlorwasserstoffsäure und Osmiumsäure bilden, während metallisches Osmium abgeschieden und von Neuem der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt wird. Auch findet man gewöhnlich im vordern Theile der Röhre eine gewisse Menge tiefgrünes oder rothes Chlorosmium. So viel ist gewifs, dafs man den gröfsten Theil des Osmiums als Osmiumsäure abgeschieden erhält.

Man reducirt darauf das Osmium aus der erhaltenen Osmiumsäure, aus dem Chlorosmium und aus der ammoniakalischen Flüssigkeit auf die Weise, wie es S. 196. angeführt worden ist.

Der mit Chlor behandelte Inhalt der Röhre ist schwach zusammengesintert. Indem man die ganze Röhre in einen hohen Cylinder voll Wasser stellt, sondert sich die Masse leicht ab, und es löst sich alles Lösliche auf. Man erhält eine tiefe braunrothe Auflösung vom Iridiumdoppelsalze. Sie riecht stark nach Osmiumsäure, die vom zersetzten Chlorosmium herrührt. Man giefst die ganze Flüssigkeit von dem unangegriffenen Rückstand ab, in welchem man nur noch die vorhandenen gröfseren Blättchen von Osmium-Iridium bemerken kann. Die abgegossene Flüssigkeit unterwirft man der Destillation, um die darin enthaltene Osmiumsäure zu gewinnen, indem man die Dämpfe in verdünntem Ammoniak auffängt. Wenn ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit, und mithin alle Osmiumsäure übergegangen ist, unterbricht man die Destillation und filtrirt die Flüssigkeit.

Hierauf wird dieselbe in einer Schale zum Abdampfen über Feuer gestellt, und während dessen nach und nach mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse versetzt, wobei sich ein Anfangs brauner, beim weitern Einkochen bläulichschwarz werdender Niederschlag bildet. Die eingetrocknete schwarze Masse wird schwach geglüht und nach dem Erkalten mit heifsem Wasser ausgezogen. Hier-

bei bleibt ein kohlenschwarzes Pulver zurück, welches hauptsächlich aus Iridiumsesquioxydul besteht. Man wäscht und trocknet es. Die davon abfiltrirte Salzlösung wird weggegossen, denn sie enthält aufser Chlornatrium und kohlensaurem Natron nur etwas chromsaures Alkali, wodurch sie gelb gefärbt ist.

Das Iridiumsesquioxydul enthält aufser etwas Osmium, dessen Entfernung eine besondere Behandlung erfordern würde, namentlich noch Eisenoxyd. Man legt es in eine Glasröhre und leitet Wasserstoffgas darüber. Gewöhnlich wird es von selbst glühend und reducirt sich ohne Anwendung äufserer Wärme. Am sichersten aber ist es, die Röhre zu erwärmen, und das Oxyd so lange im Wasserstoffgase schwach glühend zu erhalten, als sich Wasser bildet.

Das so erhaltene metallische Iridium ist ein schwarzes Pulver. Es enthält viel Natron, welches mit dem Sesquioxydul chemisch verbunden war, und sich nun durch Wasser ausziehen läfst. Man übergiefst es mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und digerirt es damit, wodurch das Eisen ausgezogen wird.

Nach einer einmaligen Behandlung ist indessen der Platinrückstand noch nicht erschöpft; man mufs ihn, mit seinem halben Gewicht Chlornatrium vermischt, noch einige Male demselben Verfahren unterwerfen.

Nach Döbereiner (Annal. d. Pharm., B. XVI. S. 14.) kann man, wie schon früher auch Persoz angegeben hat, das Osmium-Irid durch Glühen mit Schwefelnatrium im Maximum von Schwefel ganz aufschliefsen, so dafs das Product schon beim einmaligen Glühen mit 1 Theile kohlensauren und 2 Theilen salpetersauren Kali's fast ganz oxydirt wird, so dafs bei Behandlung der geglühten Masse erst mit Wasser, dann mit verdünnter Salpetersäure, und endlich mit Chlorwasserstoffsäure nur ein sehr unbedeutender Rückstand von unzersetztem Osmium-Irid bleibt.

Auf eine leichtere Weise lassen sich andere Abän-

derungen des Osmium-Irids, die sich durch eine dunkle Farbe vom schwer zersetzbaren lichten Osmium-Irid unterscheiden, mit diesem aber gemeinschaftlich vorkommen, zerlegen. Sie zeichnen sich, aufser der Farbe, dadurch bedeutend von dem gewöhnlichen lichten Osmium-Irid aus, dafs sie erhitzt ihren metallischen Glanz verlieren, und dabei den durchdringenden Geruch der Osmiumsäure verbreiten.

Da die Untersuchung dieser Legirung leicht ist, so ist es zugleich möglich, sehr kleine Mengen derselben, blofs von einigen Centigrammen, zu analysiren, was in so fern nothwendig ist, da jede einzelne Schuppe der Legirung eine etwas andere Zusammensetzung haben kann.

Die Untersuchung geschieht, nach Berzelius, auf folgende Weise: Die Legirung wird in einem kleinen gewogenen Platintiegel bei gelinder Weifsglühhitze geröstet. Nach einer Viertelstunde hat sie ihr Ansehen verändert und sich mit Iridiumoxyd bedeckt. Der Glühverlust wird nach dieser Zeit sehr unbeträchtlich, ohne jedoch aufzuhören. Um das Rösten zu beschleunigen, benetzt man mit einem Glasstab, der in rectificirtes Terpenthinöl getaucht worden ist, die innere Seite des glühenden Tiegels, wodurch das Iridium nicht nur durch den Dampf des Oels reducirt, sondern zugleich auch unter einer Erglühungserscheinung mit Kohle verbunden wird, worauf es, wenn das Oel verdunstet ist, wiederum mit einem Osmiumgeruch verbrennt. Dies wird so oft wiederholt, bis kein Gewichtsverlust mehr dadurch entsteht. Der Rückstand wird mit Wasserstoffgas reducirt, und dadurch in metallisches Iridium verwandelt.

XXX. Platin.

Bestimmung des Platins. — Aus seinen Auflösungen kann das Platin regulinisch durch sehr viele reducirende Substanzen niedergeschlagen werden. Es geschieht

dies durch Quecksilber, oder durch salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung; das gefällte Platin ist quecksilberhaltig; es wird ausgewaschen und getrocknet, darauf stark geglüht und gewogen. Am besten aber geschieht es aus seinen Auflösungen durch ameisensaures Alkali, wie beim Palladium (S. 193.). — Die beste Methode, das Platin aus seinen Auflösungen quantitativ zu bestimmen, ist folgende: Man concentrirt die saure Auflösung des Platins, versetzt sie darauf mit einer recht concentrirten Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, und fügt so viel starken Alkohol hinzu, dafs das gebildete Doppelsalz von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak sich vollkommen niederschlägt. Dieses süfst man mit Spiritus aus, zu welchem man etwas von einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt hat. Aus dem Gewichte des Niederschlags kann nicht leicht die Quantität des Platins bestimmt werden, da es mit überschüssigem Chlorwasserstoff-Ammoniak gemengt sein kann. Man glüht es daher, wodurch metallisches Platin in einem porösen Zustande zurückbleibt, dessen Gewicht bestimmt wird.

Beim Glühen des Doppelsalzes mufs man indessen bei quantitativen Analysen sehr vorsichtig sein, weil mit den entweichenden Dämpfen leicht etwas fein zertheiltes Platin mechanisch mit fortgerissen werden kann. Man vermeidet diesen Verlust am besten auf die Weise, dafs man das Doppelsalz vor dem Glühen nicht, wie dies bei andern zu glühenden Niederschlägen geschieht, aus dem Filtrum in den Platintiegel schüttet, sondern in dasselbe eingewickelt im Tiegel mit aufgelegtem Deckel lange Zeit mäfsig erhitzt, wodurch zuerst das Filtrum verkohlt, und bei etwas stärkerer Hitze Chlor und Chlorwasserstoff-Ammoniak entweicht, ohne die geringste Menge vom unzersetzten Doppelsalze oder vom reducirten Platin mechanisch mit sich fortzureifsen. Darauf wird bei halb geöffnetem Deckel die Kohle des Filtrums auf die gewöhnliche Weise bei stärkerer Hitze verbrannt. Dies

ist

ist zwar etwas schwerer als bei gewöhnlichen Glühungen von Niederschlägen, aber man vermeidet auf diese Art ganz einen Verlust von Platin.

Die Reduction des Salzes kann auch vermittelst Wasserstoffgas in einem Apparate geschehen, wie er zur Reduction des Rhodiumchlorids (S. 190.) angewandt wird. Es entweicht dann Chlorwasserstoff-Ammoniak und Chlorwasserstoffgas, und es bleibt das metallische Platin zurück.

Vollständiger noch, als durch Chlorwasserstoff-Ammoniak, kann das Platin durch Chlorkalium gefällt werden. Zu der concentrirten Platinauflösung in Königswasser setzt man so viel starken Alkohol, dafs der Alkoholgehalt der Flüssigkeit ungefähr 60 Procent vom Volum beträgt. Man fügt darauf eine concentrirte wäfsrige Auflösung von Chlorkalium hinzu. Der Niederschlag wird mit Spiritus ausgesüfst, der ungefähr 60 Procent dem Volumen nach Alkoholgehalt enthält, und zu welchem man etwas von einer concentrirten wäfsrigen Auflösung von Chlorkalium hinzugefügt hat. Es läfst sich dieser Niederschlag, wenn er nur gering ist, auf dieselbe Weise, wie der durch Chlorwasserstoff-Ammoniak erzeugte, glühen; er wird dadurch in eine Mengung von regulinischem Platin und Chlorkalium verwandelt. Das Geglühte behandelt man mit Wasser und zieht das Chlorkalium aus, während das Platin zurückbleibt; dies wird geglüht und gewogen.

Ist dieser Niederschlag indessen bedeutend, beträgt er mehr als einige Decigramme, so ist es besser, die Reduction durch Wasserstoffgas in einem ähnlichen Apparate, wie der ist, welcher zur Reduction des Kaliumrhodiumchlorids gebraucht wird (S. 190.), vorzunehmen.

T r e n n u n g d e s P l a t i n s v o n m e h r e r e n a n d e r n M e t a l l e n. — Durch gehörige Behandlung mit Chlorwasserstoff-Ammoniak oder mit Chlorkalium kann das Platinoxyd, oder vielmehr Platinchlorid, von sehr vielen aufgelösten Metallen getrennt werden, namentlich von allen

denen, deren Chlorverbindungen im Spiritus löslich sind, wie z. B. vom Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Quecksilber u. s. w. Wenn nun auch etwas von einer andern Metallverbindung gemeinschaftlich mit der Platinverbindung gefällt wird, so kann es von dem geglühten reducirten Platin sehr leicht durch Digeriren mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure getrennt werden; keine dieser Säuren greift einzeln das Platin an. Sollte daher auch z. B. etwas Chlorblei mit der Platinverbindung niedergefallen sein, so kann man dasselbe schon theils durch bloſses Wasser oder, wenn ein Theil desselben sich in Bleioxyd verwandelt hat, durch Digeriren mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure vom reducirten Platin trennen.

Wenn man, um das Platin von diesen Metallen zu trennen, dasselbe durch Chlorkalium gefällt hat, so süſst man dasselbe auf die oben angeführte Methode so lange aus, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mehr durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt wird.

Durch Schwefelwasserstoffgas wird das Platin aus seinen sauren Auflösungen als Schwefelplatin gefällt, das indessen an der Luft sich sehr leicht oxydirt. Man könnte es aber dadurch doch von den Metalloxyden scheiden, die sich nicht durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren Auflösung niederschlagen lassen.

Macht man eine Platinauflösung durch Natron neutral oder alkalisch, und setzt einen Ueberschuſs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, so löst sich das gebildete Schwefelplatin im Ueberschusse des Fällungsmittels auf. Hierdurch könnte es von den Metallen getrennt werden, deren Schwefelverbindungen im Ueberschusse des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks unauflöslich sind. Doch ist es in jedem Falle besser, das Platin als Doppelsalz von Platinchlorid mit Chlorkalium oder Chlorwasserstoff-Ammoniak zu fällen, und es so von andern Oxyden in Auflösungen zu trennen.

Wenn übrigens Platin, verbunden mit andern Me-

tallen, von denen schon gehandelt worden ist, im regulinischen Zustande vorkommt, so wäre wohl die einfachste Trennungsart die, dafs man die Verbindung mit Salpetersäure behandelt, wodurch alle Metalle oxydirt und aufgelöst werden, während das Platin ungelöst zurückbleibt. Hierbei ist indessen zu bemerken, dafs das Platin sehr oft, wenn es mit andern Metallen verbunden ist, sich mit diesen gemeinschaftlich in Salpetersäure auflöst. Platin und Silber können z. B. durch Salpetersäure nicht getrennt werden, weil Platin sich in Verbindung mit Silber in derselben auflöst. — Indessen kann concentrirte Schwefelsäure die Trennung des Silbers vom Platin bewirken. Kocht man dieselbe mit den Metallen, so löst diese nur Silber als schwefelsaures Silberoxyd auf; das Platin bleibt ungelöst. — Die Trennung beider Metalle kann auch auf die Weise geschehen, dafs man sie mit Königswasser behandelt, und das Silber als Chlorsilber vom aufgelösten Platin zu scheiden sucht.

Trennung des Platins vom Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium, Kupfer und Eisen. Analyse der in der Natur vorkommenden Platinerze. — Die Trennung des Platins von diesen Metallen, mit denen es im rohen Platinerze verbunden vorkommt, ist mit sehr grofsen Schwierigkeiten verbunden, die erst durch Berzelius gehoben worden sind. Die Methode, die derselbe (Poggendorff's Annal., Bd. XIII. S. 553.) vorschreibt, um das Platinerz zu analysiren, ist folgende:

Zuvörderst sondert man die Körner des rohen Platinerzes mechanisch von einander, welche sich durch ihr Ansehen von den übrigen unterscheiden; dann versucht man, ob der Magnet einige von ihnen ausziehe. Der Platinsand enthält, aufser den durch Osann (Poggendorff's Annal., Bd. X. S. 315.) darin entdeckten Flitterchen von gediegenem Eisen, oft metallische Verbindungen von Eisen und Platin, welche nicht nur vom Magnete angezogen werden, sondern sogar selbst Polarität besitzen.

Diese haben eine andere Zusammensetzung, als die unmagnetischen Körner. Man zieht sie mit dem Magnete aus und bestimmt ihre relative Menge.

Darauf behandelt man die Probe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Der Zweck hierbei ist, sie von dem Ueberzug von Eisenoxyd, mit dem sie oft bekleidet sind, zu befreien und das metallische Eisen aufzulösen. Dann wird die Menge des Eisens, welche auf diese Weise in der Probe gefunden ist, bestimmt.

Die Probe darf nicht geglüht werden, ohne dafs man sie nicht zuvor gewogen hat, denn sie bekleidet sich gewöhnlich dabei mit einer Haut von Eisenoxyd und nimmt an Gewicht zu. Es ist hinreichend, sie auf einer heifsen Sandkapelle zu trocknen.

Der Plan zu der eigentlichen Analyse würde sich nach der Menge und Natur der Bestandtheile des Platinerzes richten müssen; allein er bleibt für alle bis jetzt bekannte Platinerze, sowohl für die aus Asien, als für die aus Amerika, derselbe, da sie alle dieselben Bestandtheile, nur in etwas veränderten Verhältnissen, enthalten. Diese Bestandtheile, nach ihrer relativen Menge geordnet, sind: Platin, Eisen, Iridium, Kupfer, Rhodium, Palladium und Osmium. Iridium und Osmium finden sich in den Platinerzen in zwei verschiedenen Zuständen, entweder als wirklich legirt mit den übrigen Metallen, oder nur eingeschmolzen in deren Masse als kleine Partikeln von Osmium-Iridium. Im ersten Falle lösen sie sich mit dem Platin auf; im letzteren bleiben sie ungelöst zurück, als glänzende weifse Flitterchen, die so zart und leicht sind, dafs sie auf der Haut ausgestrichen werden können. Wenn gröfsere Körner von Osmium-Iridium zurückbleiben, so ist dies ein Beweis, dafs man sie nicht gehörig ausgelesen hat. Es kann bisweilen von Wichtigkeit sein, ihre relative Menge zu bestimmen; dies geschieht am besten dadurch, dafs man das Uebrige auflöst.

Man darf von der Probe keine zu grofse Quantität

nehmen; 5 Gramm. sind schon zu viel, 2 Gramm. scheinen Berzelius am bequemsten. Indeſs muſs man zuweilen, wenn es sich darum handelt, die Menge eines nur in sehr geringer Quantität darin befindlichen Bestandtheils mit aller Genauigkeit zu bestimmen, eine gröſsere Quantität auflösen, und dann alle übrigen Bestandtheile, auſser dem zu bestimmenden, vernachlässigen.

Berzelius bewerkstelligt die Lösung des gewogenen Metalls mittelst Königswasser in einer mit einer abgekühlten Vorlage versehenen Glasretorte. Die Säure, welche während des Auflösens überdestillirt, ist gelb; dies rührt nicht bloſs vom Chlor her, sondern auch von den Bestandtheilen der Lösung, die während des Aufbrausens in einer feinen Wolke in die Höhe getrieben werden, und wegen des entweichenden Stickstoffoxydgases nicht wieder in die Retorte zurückfallen können. Sogar auch Flitterchen von Osmium-Iridium findet man auf diese Weise übergeführt. Die Säure wird abdestillirt, bis die Flüssigkeit die Consistenz eines Syrups hat und beim Erkalten gesteht. Die Salzmasse wird in möglichst wenigem Wasser gelöst, und die Lösung mit der gehörigen Vorsicht abgegossen. Der ungelöste Rückstand wird mit der übergegangenen Säure übergossen, und mit derselben abermals destillirt. Hierbei löst sich gewöhnlich, was beim ersten Male ungelöst blieb. Die Flüssigkeit wird ebenfalls bis zur Syrupsconsistenz abdestillirt. Wenn das Destillat nicht farblos ist, muſs es nochmals umdestillirt werden. Es enthält gewöhnlich Osmiumbioxyd, wovon dann bei dem Umdestilliren etwas verloren geht; allein die Quantität desselben ist im Allgemeinen sehr gering.

Das farblose Destillat wird mit Wasser verdünnt, und gesättigt entweder mit Ammoniak, oder wenn man dies zu kostbar finden sollte, mit Kalkhydrat; doch muſs die Säure etwas in Ueberschuſs bleiben. Durch die Sättigung wird beabsichtigt, daſs das Schwefelwasserstoffgas, mit welchem man hernach die Flüssigkeit fällt, nicht durch

den Einflufs der Säuren zersetzt werde. Diese Fällung mufs in einer Flasche vorgenommen werden, welche zugepfropft werden kann und von der Flüssigkeit fast gefüllt wird. Sobald die Flüssigkeit freies Schwefelwasserstoffgas enthält, wird die Flasche zugepfropft und zum Klären hingestellt. Dazu sind bisweilen ein oder zwei Tage erforderlich. Das Klare wird mit einem Stechheber abgenommen, und das Schwefelosmium auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen. Nach der Theorie sollten in dem so erhaltenen Schwefelosmium 60,6 Proc. Metall enthalten sein; allein man erhält es nicht frei von überschüssigem Schwefel und von Feuchtigkeit, auch oxydirt es sich etwas beim Trocknen. Nach einigen Versuchen mit gewogenen Quantitäten, hat Berzelius gefunden, dafs dies Schwefelosmium, so wie man es bei dem angeführten Versuche bekommt, 50 bis 52 Procent Osmium enthält (S. 196.). Gewöhnlich sind die Quantitäten des Osmiums so gering, dafs es von keinem Belange für die Analyse ist, ob man in der Berechnung des Osmiumgehalts dieses Präparats einen Fehler von einigen Procenten begeht.

Was nun die Metalllösung betrifft, so geschieht es bisweilen, dafs nach der Auflösung der Salzmasse die Flüssigkeit nach Chlor riecht. Dies rührt von einer Zersetzung des Palladiumchlorids her. Die Lösung mufs dann so lange in Digestion gestellt werden, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden ist. Sollte dabei eine Trübung entstehen, so rührt diese vom Palladiumoxyd her, das man dann auflösen mufs. Die Lösung filtrirt man durch ein gewogenes Filtrum, worauf die ungelösten Theile zurückbleiben. Diese bestehen aus Körnern von Osmium-Iridium, aus den erwähnten Flitterchen derselben Metallverbindung, aus Sandkörnern u. dergl., welche man vor der Analyse nicht entfernen konnte. Zuweilen erhält man überdies ein schwarzes, wie Kohle aussehendes Pulver, welches beim Waschen durch das Filtrirpapier ge-

hen will. Dies ist Iridiumoxyd. Man bekommt es hauptsächlich, wenn das Königswasser zu viel Salpetersäure enthält. Bei der Concentration der Salzlösung oxydirt sich nämlich das Iridium durch die Salpetersäure, und es geht Chlor fort. Daraus entsteht der Nachtheil, dem jetzt schwer abzuhelfen ist, dafs man das Iridium von dem Osmium-Iridium nicht abscheiden kann, weil beide in allen Flüssigkeiten unlöslich sind. Man mufs folglich vom Anfange an danach trachten, diesem Uebelstande zuvorzukommen.

Die filtrirte Lösung wird mit dem Doppelten ihres Volumens an Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht vermischt, wodurch sie ungefähr auf einen Alkoholgehalt von 60 Procenten ihres Volumens kommt. Nun setzt man eine concentrirte Lösung von Chlorkalium in Wasser hinzu, so lange, als dadurch noch etwas gefällt wird. Der Niederschlag besteht aus Kalium-Chloridsalzen von Platin und Iridium, verunreinigt mit dem von Rhodium, und ein wenig von dem von Palladium, welche ungefähr auf gleiche Weise gefällt werden, wie überhaupt alle Krystalle etwas von der Mutterlauge mitnehmen. Der Niederschlag ist schön citronengelb, wenn er von Iridium frei ist, besitzt aber alle Nüancen vom Roth, vom Dunkelgelb bis zur Zinnoberfarbe, wenn er Iridium enthält. Er wird auf ein Filtrum gebracht und mit 60 procentigem Weingeist, dem eine geringe Menge von concentrirter Chlorkaliumlösung zugesetzt ist, ausgewaschen. Man wäscht ihn damit so lange, bis das Durchgehende nicht mehr von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

Die analytischen Operationen zerfallen nun in die Behandlung *A.* des gewaschenen Niederschlags, und *B.* der weingeistigen Flüssigkeit.

A. Das gewaschene Doppelsalz wird getrocknet und höchst genau mit einem gleichen Gewichte kohlensauren Natrons gemengt. Das Filtrum, mit dem, was nicht davon abgesondert werden kann, wird verbrannt, und die

Asche, nachdem sie mit etwas kohlensaurem Natron vermischt worden, dem Uebrigen hinzugelegt. Das Ganze wird in einen Porcellantiegel gelegt und sehr gelinde erhitzt, bis die Masse durch und durch schwarz ist. Wenn dieser Versuch im Platintiegel angestellt wird, so setzt man sich der Gefahr aus, dafs, was sehr leicht geschieht, die Tiegelmasse durch die Einwirkung des Alkali's Chlorür mit dem Chloridsalze giebt, wodurch man in der Analyse einen unerwarteten Ueberschufs bekommt.

Bei dieser Behandlung werden die Doppelsalze des Alkali's zerlegt, und das Platin, dessen Sauerstoff mit der Kohlensäure fortgeht, reducirt, während das Rhodium und Iridium oxydirt zurückbleiben, in einem Zustande, welcher erlaubt, das Platin von ihnen durch Auflösen abzusondern. Wenn man statt dessen, wie sehr häufig, die Fällung mit Chlorwasserstoff-Ammoniak bewirkt, so wird, bei Erhitzung des Niederschlages in einem Tiegel, sowohl das Rhodium, als auch das Iridium, neben dem Platin, reducirt, und bei nachheriger Behandlung mit Königswasser wieder gelöst.

Die erhitzte Salzmasse wird mit Wasser ausgelaugt. Wenn dadurch das meiste Salz fortgeschafft ist, wird verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, um aus den Iridium- und Rhodiumoxyden das darin enthaltene Alkali auszuziehen, worauf diese ausgewaschen, getrocknet und geglüht werden. Man kann das Filtrum verbrennen und die Asche desselben abrechnen; allein es ist dabei zu bemerken, dafs man dasselbe besonders verbrennen mufs, damit die Oxyde nicht von den aus dem Papier entwickelten brennbaren Gasen reducirt werden. Darauf wägt man die Masse.

Nachdem dieses geschehen ist, schmilzt man sie in einem Platintiegel auf die Weise, wie es beim Rhodium (S. 188.) angegeben ist, mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Gewichts an zweifach schwefelsaurem Kali zusammen. Dies wird einige Male wiederholt, oder so oft, als sich der Flufs noch färbt.

Die Menge des Rhodiums läfst sich auf zweierlei Weise bestimmen. Entweder kann man das ungelöste Platin waschen, glühen und wägen, wo sich dann das aufgelöste Rhodiumoxyd, welches 71 Procent Metall enthält, aus dem Verluste ergiebt; oder man versetzt die Auflösung des sauren rhodiumhaltigen Salzes mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse, trocknet die Flüssigkeit ein, und glüht das Salz in einem Platintiegel. Nach Auflösung desselben in Wasser bleibt das Rhodiumoxyd zurück, welches man nun auf ein Filtrum bringt, wäscht, mit dem Filtrum verbrennt und durch Wasserstoffgas reducirt. Das erhaltene Metall wird dann gewogen. Am besten ist es, beide Methoden anzuwenden. Das so erhaltene Rhodium enthält zuweilen Palladium. Dies zieht man mit Königswasser aus, und fällt es aus der Lösung, nachdem dieselbe neutralisirt worden ist, mit Quecksilbercyanid. Das Gewicht des erhaltenen Palladiums wird von dem des Rhodiums abgezogen.

Nachdem das Rhodium ausgezogen ist, behandelt man die Metallmasse zunächst mit ganz verdünntem Königswasser, welches beim Digeriren reines Platin aus derselben auszieht. Die Lösung sieht von aufgeschlämmtem Iridiumoxyd sehr dunkel aus; nachdem sie sich aber geklärt hat, besitzt sie eine rein gelbe Farbe. Sie wird nun abgegossen. Jetzt giefst man concentrirtes, mit Chlornatrium versetztes Königswasser auf den Rückstand, und dunstet die Flüssigkeit zur Trockne ab. Das Chlornatrium wird hinzugesetzt, um die Bildung vom Platinchlorür zu verhindern. In dieser mehr concentrirten Säure löst sich etwas Iridium auf; allein, wenn man sie nicht anwendete, würde eine merkbare Menge von Platin im Iridium bleiben. Bei Auflösung der eingetrockneten Masse bleibt das Iridiumoxyd zurück. Wenn man sie mit reinem Wasser wäscht, geht sie fast immer mit durch's Filtrum; man mufs sie daher zur Absonderung der Platinlösung mit einer schwachen Chlornatriumlösung waschen, und um diese fortzuschaffen, mit einer schwachen Chlor-

wasserstoff-Ammoniaklösung, von welcher das Zurückbleibende beim Glühen verflüchtigt wird. Der gewaschene Rückstand wird mit dem Filtrum verbrannt, durch Wasserstoffgas reducirt und gewogen. Die iridiumhaltige Lösung von Natronsalz wird mit kohlensaurem Natron vermischt, eingetrocknet und geglüht. Man erhält dann ein Gemenge von Platin und Iridiumoxyd, welches durch Auslaugen vom Salze befreit, und nun mit Königswasser behandelt wird, worauf das Iridiumoxyd zurückbleibt. Aus der Lösung fällt Ammoniak noch eine Spur von braunem Iridiumoxyd, welches jedoch nicht ganz von Platin frei ist. Das Iridiumoxyd wird reducirt, und das Metall zu dem früheren addirt. Um nun das Gewicht des Platins zu erhalten, hat man von dem gemeinschaftlichen Gewicht des Platins, Rhodiumoxyds und Iridiumoxyds das Gewicht des Rhodiumoxyds abzuziehen. Dann mufs man zu dem erhaltenen Iridiummetall 12 Procent seines Gewichts addiren, um das Gewicht des Iridiumoxyds zu bekommen, welches man nun von dem noch übrigen Gewicht des Platins abzieht. Das Platin aus seinen Lösungen zu reduciren und sein Gewicht zu bestimmen, würde die Operationen nur verlängern, ohne die Genauigkeit zu erhöhen.

B. Behandlung der weingeistigen Flüssigkeit. Man giefst diese Flüssigkeit in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, und leitet Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, bis sie damit gesättigt ist. Man verschliefst alsdann die Flasche und läfst sie 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen, worauf alle Schwefelmetalle niedergeschlagen sein werden. Zuweilen ist dann die Flüssigkeit roth, entweder von Rhodium, oder von Iridium-Sesquichlorid. Die Flüssigkeit wird filtrirt und der Alkohol abgedunstet, wobei sich noch mehr Schwefelmetall absetzt, welches man dem vorher erhaltenen hinzufügt. Es besteht aus Schwefeliridium, Schwefelrhodium, Schwefelpalladium und Schwefelkupfer, während die durchgegangene Flüssigkeit Eisen,

ein wenig Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan enthält. Bei der Verdunstung des Alkohols setzt sich in dem Gefäfse ein gleichsam fettes, übelriechendes Schwefelmetall ab, welches man nicht fortspülen kann. Nachdem die Lösung gänzlich von demselben abgespült worden ist, giefst man etwas Ammoniak in die Schale, wodurch es gelöst wird. Die Lösung wird nun in einen Platintiegel gegossen und zur Trockne verdunstet; dann legt man die feuchten Schwefelmetalle darauf und röstet sie im Tiegel so lange, als noch etwas schweflichte Säure gebildet wird. Nach beendigter Röstung übergiefst man die Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche sich grün oder gelblichgrün färbt, indem sie basisch schwefelsaures Kupferoxyd und basisch schwefelsaures Palladiumoxyd auflöst. Rhodium- und Iridiumoxyd, nebst etwas Platin, bleiben ungelöst.

Die Lösung in Chlorwasserstoffsäure wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt, und darauf zur Trockne verdunstet; man bekommt dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kaliumpalladiumchlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze, welche in Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht löslich sind, werden durch denselben ausgezogen; das Palladiumsalz aber, welches dabei ungelöst bleibt, wird auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit Alkohol gewaschen. Es enthält 28,84 Procent Palladium. Man kann die Salzmasse auch in siedend heifsem Wasser auflösen, mit Quecksilbercyanid fällen, und auf diese Weise den Palladiumgehalt bestimmen; allein diese Methode ist umständlicher. Sie verdient indefs den Vorzug, wenn man zu viel Chlorkalium durch den Alkohol auszuziehen hat.

Die weingeistige Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche indefs ganz vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols verdunstet, und das Kupfer entweder mit reiner Kaliauflösung, oder, nach einem Zusatze von Schwefelsäure, mit

Eisen gefällt. Will man das Palladium von diesem Kupfer ausziehen, so löst man es in Salpetersäure, neutralisirt die Lösung, und vermischt sie mit Quecksilbercyanid, wodurch zuweilen ein äufserst geringer Niederschlag von kupferhaltigem Cyanpalladium entsteht, welchen man abfiltrirt, mit dem Filtrum verbrennt, und auf diese Weise seinem Gewichte nach bestimmt. Gewöhnlich ist die Menge desselben so gering, dafs sie nicht gewogen werden kann.

Bevor Berzelius mit dem Kaliumpalladiumchlorid bekannt geworden war, versuchte er, das Palladium durch Quecksilbercyanid zu fällen; allein er fand, dafs man dadurch aus einer kupferhaltigen Palladiumlösung einen grünlichen Niederschlag bekommt, welcher beim Trocknen dunkel wird und Kupfer enthält. Er wufste nun keinen andern Ausweg, als dafs er die Metalle mit Schwefelsäure verband, die Lösung zur Trocknifs brachte, und das Salz eine Weile gelinde glühte, wodurch das Palladiumsalz in ein basisches verwandelt wurde, das in Wasser unlöslich ist. Aber diese Operation erfordert viele Vorsicht, damit nicht entweder das Kupfersalz durch eine zu starke Hitze zersetzt wird, oder das Palladiumsalz durch eine zu geringe unzersetzt bleibt.

Die gerösteten Schwefelmetalle, welche von der Chlorwasserstoffsäure nicht gelöst wurden, werden mit zweifach schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, so oft als dieses sich noch färbt. Sie enthalten weit mehr Rhodium, wie das zu Anfange der Analyse gefällte Kaliumplatinchlorid, und mit ihnen wird eben so verfahren, wie dort angegeben ist, auch in Bezug auf einen Hinterhalt von Palladium, welcher hier gewöhnlich ist. Die mit zweifach schwefelsaurem Kali ausgezogene Masse wird mit Königswasser behandelt, welches ein wenig Platin löst und Iridiumoxyd zurückläfst.

Die eingekochte Flüssigkeit, aus welcher die Schwefelmetalle gefällt wurden, enthält nur Eisen, in Form des

Chlorürsalzes, eine geringe Menge Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan. Sie wird mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure versetzt und bis zur vollständigen Oxydation des Eisens aufgekocht, worauf man das Eisenoxyd mit Ammoniak niederschlägt, wäscht, glüht und wägt. Dieses Eisenoxyd enthält Iridium und Rhodium, beide in einem solchen Zustande, daſs sie mit dem Eisenoxyde von Chlorwasserstoffsäure gelöst werden. Bei dieser Auflösung bleibt, in Folge der Zersetzung eines kieselhaltigen Minerals, von dem das Platinerz einige Körner enthält, etwas Kieselsäure ungelöst zurück, doch gewöhnlich in zu geringer Menge, um in Rechnung gezogen werden zu dürfen. Das Eisenoxyd wird durch Wasserstoffgas reducirt, und das Metall in Chlorwasserstoffsäure, die man zuletzt erwärmt, aufgelöst. Es bleibt alsdann eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers ungelöst zurück. Dieses enthält die Metalle in einem noch nicht recht ausgemittelten Zustande, weil es bei einer äuſserst geringen Hitze mit einer Feuererscheinung decrepitirt. In einem bedeckten Gefäſse giebt es viel Wasser, aber keine Feuererscheinung. Nach dem Glühen an offener Luft wird es gewogen, und es hat nun denselben Oxydationsgrad wie im Eisenoxyd. Man zieht hierauf sein Gewicht von dem des Eisenoxyds ab, und berechnet aus dem Gewichte des letzteren das des Eisens.

Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch Iridium und Rhodium. Sie wird, nachdem sie zur Zersetzung der Ammoniaksalze mit der hinreichenden Menge von kohlensaurem Natron versetzt ist, zur Trockne abgedunstet, und der Rückstand bis zum gelinden Glühen erhitzt. Darauf löst man das Salz in Wasser, wobei die Metalloxyde ungelöst zurückbleiben. Erhitzt man den Rückstand zu stark, so wird die Salzlösung gelb, und sie enthält etwas von den Oxyden aufgelöst. Diesem Uebelstande ist indeſs durch eine mäſsige Hitze zuvorzukommen. Die Quantität des Mangans in den Metalloxyden

ist kaum gröfser, als zur Erkennung desselben erforderlich ist, und bei einer Probe von 2 Gramm. durchaus unwägbar. Sie wird aus den gewaschenen Oxyden mit Salzsäure ausgezogen.

Um die gar zu grofse Menge von kleinen Operationen zu umgehen, hebt Berzelius die Oxyde von Rhodium und Iridium, welche aus dem Eisenoxyde und der Salzmasse erhalten werden, bis zur Behandlung der Schwefelmetalle mit zweifach schwefelsaurem Kali auf, wo er sie dann diesen hinzufügt und mit ihnen analysirt.

Eine andere Methode, die Platinerze zu analysiren, ist von Fr. Döbereiner (Annalen der Pharmacie, Bd. XIV. S. 255.) angegeben worden. Sie gründet sich darauf, dafs Iridium, Rhodium, Kupfer, Eisen und gröfstentheils auch Palladium aus ihren Auflösungen durch Kalkmilch, oder durch Kalkwasser im Dunkeln gefällt werden, während dies erst beim Platin der Fall ist, wenn die Auflösung dem Sonnenlicht ausgesetzt wird.

Bei der Auflösung des Platinerzes befolgt Döbereiner die bekannte Weise nur mit der Abänderung, dafs er gleich anfangs die erforderlich scheinende Menge Salpetersäure, und hierauf nur nach und nach die gehörige Menge von Chlorwasserstoffsäure auf das Erz wirken läfst. Ist letztere vollkommen zersetzt, d. h. ist ihr Chlor vollständig an Metall getreten, so fängt der erhitzte Inhalt der Retorte an zu stofsen, was jedesmal anzeigt, dafs es an Chlorwasserstoffsäure fehlt. — Das wiederholt rectificirte Destillat wird mit Kalkmilch oder einem Alkali beinahe gesättigt, und mit ameisensaurem Alkali in der Siedhitze behandelt, wobei unter Entwickelung von Kohlensäuregas ein blaues Pulver zu Boden fällt, das metallisches Osmium ist (S. 197.).

Die Auflösung des Platinerzes wird filtrirt, und auch der Rückstand in der Retorte auf das Filtrum gespült. Die nach dem Auswaschen und Trocknen auf dem Filtrum zurückbleibende Materie wird auf Chlorsilber, ver-

mittelst Ammoniak, geprüft, und im Falle dies vorhanden, durch Ammoniak davon getrennt, worauf der Rückstand mit dem Filtrum geglüht und gewogen wird.

Die filtrirte Auflösung des Erzes, nebst dem Auswaschwasser, wird an einem dunklen Orte so lange mit sehr dünner Kalkmilch vermischt, bis die Flüssigkeit beinahe neutral ist, dann mit einem grofsen Ueberschusse von Kalkwasser vermischt, hierauf an einem dunklen Orte möglichst schnell filtrirt, und der auf dem Filtrum gesammelte Niederschlag noch mit kaltem Kalkwasser ausgewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält alles gebildete Platinchlorid, etwas Palladiumchlorür und so viel Kalk aufgelöst, dafs sie am Sonnenlichte ganz in die gelblichweifse Verbindung von Chlorcalcium und Platinoxyd-Kalkerde, und in chlorcalciumhaltiges Wasser zerfällt. Sie wird mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert (wodurch die Trübung, wenn diese entstanden war, wieder verschwindet) und an einem warmen Orte mit metallischem Zink in Berührung gesetzt. Nach der vollständigen Ausscheidung des Platins, was an der Farblosigkeit der überstehenden Flüssigkeit erkannt wird, giefst man diese ab, befreit das Zink von dem anhängenden Platin vermittelst einer Feder und verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und hierauf das Platin von dem anhängenden Zinke durch Waschen mit der nämlichen Säure. Das Platin wird hierauf, ohne auf ein Filtrum gebracht zu werden, wodurch man einen Verlust erleiden könnte, in dem Gefäfse selbst mit kochendem Wasser ausgewaschen und zuletzt mit Salpetersäure behandelt, die ganz frei von Chlorwasserstoffsäure sein mufs, wodurch das Palladium aufgelöst wird. Das von der salpetersauren Flüssigkeit befreite und gut ausgewaschene Platin ist in seinen Eigenschaften fast ganz demjenigen Platin gleich, welches durch Reduction einer Platinauflösung, vermittelst organischer Substanzen, erhalten wird. Da es, wie jeder Platinmohr, Sauerstoffgas, jedoch das so erhaltene im schwä-

cheren Grade absorbirt, so mufs es geglüht werden, wodurch auch die in ihm enthaltene Kohle, welche es aus dem Zink aufgenommen hat, zu Kohlensäure oxydirt wird. Das Glühen mufs in einem bedeckten Platintiegel geschehen, weil sonst leicht durch das statt findende Verpuffen etwas herausgeworfen werden könnte.

Die palladiumhaltige salpetersaure Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron beinahe neutralisirt, und durch Quecksilbercyanid gefällt; der ausgewaschene Niederschlag wird feucht auf dem Filtrum aufbewahrt, bis das später zu erhaltende Cyanpalladium und Cyankupfer dazu gebracht werden kann. — Wird das durch Zink reducirte Gemenge von Platin und Palladium nicht gut ausgewaschen, so löst sich bei Behandlung desselben mit Salpetersäure, wegen der vorhandenen Chlorwasserstoffsäure, etwas Platin auf, welches bei Gegenwart eines Zinksalzes bei Erwärmung vom Quecksilbercyanid gefällt wird, worauf man zu achten hat.

Der durch Kalkerdehydrat und Kalkwasser aus der Platinerzauflösung erhaltene und mit Kalkwasser ausgewaschene Niederschlag wird noch feucht in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und das in ihm enthaltene Palladium und etwas Kupfer durch Quecksilbercyanid gefällt; ist die Auflösung sauer, so wird sie vorher mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Der durch Quecksilbercyanid erhaltene Niederschlag wird zu dem Niederschlage des früher erhaltenen Cyanpalladiums gegeben, gut ausgewaschen, getrocknet und mit dem Filtrum verbrannt. Die geglühte Masse, aus Palladium und Kupfer bestehend, wird in Salpetersäure aufgelöst, wobei gewöhnlich etwas Kohle zurückbleibt, die saure Auflösung mit kohlensaurem Natron beinahe gesättigt, und in einem geräumigen Gefäfse mit einem ameisensauren Alkali und etwas freier Essigsäure erhitzt, wodurch unter sehr stürmischer Entwickelung von Kohlensäuregas das Palladium reducirt wird. Hat die Gasentwickelung aufgehört, und entsteht bei einem neuen Zusatze

von

von ameisensaures Alkali kein weiteres Aufbrausen, so ist das Palladiumsalz vollständig reducirt. Das Palladium wird, nachdem es gut ausgewaschen und getrocknet worden ist, gewogen. — Aus der durch ameisensaures Alkali vom Palladium getrennten Flüssigkeit kann das Kupfer, vermittelst Fällung durch Kalihydrat, bestimmt werden.

Die durch Quecksilbercyanid gefällte und abfiltrirte Flüssigkeit, wie das Auswaschwasser des Niederschlages, werden unter Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak zur Trocknifs verdunstet, und die trockene Masse mit Weingeist von 0,833 spec. Gewicht, in welchem die Doppelsalze von Iridium- und Rhodiumchlorid mit Chlorwasserstoff-Ammoniak unauflöslich sind, wenn noch Eisenchlorid vorhanden ist, behandelt. — Schon beim Abdampfen der wäfsrigen Auflösung setzen sich die Krystalle des Rhodiumchlorid-Chlorwasserstoff-Ammoniaks, nur mit sehr wenig vom Doppelsalze des Iridiumchlorids gemengt, ab, und können entfernt und für sich mit Alkohol abgewaschen werden. — Die im Weingeist unlöslichen Salze werden getrocknet und geglüht. Vermuthet man, dafs der Rückstand noch Eisen enthalte, so wird er durch Chlorwasserstoffsäure davon befreit, und die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit mit der alkoholischen Auflösung gemischt.

Um das Iridium vom Rhodium zu trennen, bedient man sich der von Berzelius angegebenen Methode vermittelst zweifach schwefelsauren Kali's (S. 188.).

Die alkoholische Flüssigkeit enthält aufser Eisenchlorid das durch Zersetzung des Quecksilbercyanids gebildete Quecksilberchlorid, und kann noch Spuren von Kupfer enthalten. Um diese von einander zu trennen, wird die vom Alkohol befreite Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, und das gebildete Schwefelquecksilber und Schwefelkupfer abfiltrirt. Der Niederschlag wird geglüht, der kupferhaltige Rückstand in Salpetersäure gelöst, und aus der Auflösung das Kupferoxyd durch Kalihy-

drat gefällt. Aus der durch's Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit wird das Eisen durch Ammoniak gefällt.

XXXI. Gold.

Bestimmung des Goldes und des Goldoxyds. — Um Gold in seinen Auflösungen quantitativ zu bestimmen, reducirt man es. Dies kann auf verschiedene Weise mit gleich gutem Erfolge geschehen. Man wendet dazu eine Auflösung von einem Eisenoxydulsalze oder von Eisenchlorür an. Gewöhnlich wird dazu die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul genommen; es wird dadurch das Gold aus seinen Auflösungen als ein feines braunes Pulver gefällt. Enthält die Auflösung bloſs Goldchlorid, so muſs zu der Auflösung noch Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt werden, damit bei längerer Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die Eisenoxydulauflösung nicht Eisenoxyd aus derselben ausgeschieden und mit dem reducirten Golde gefällt wird, sondern in der freien Säure aufgelöst bleibt. Das Gold wird durch die Eisenoxydulauflösung vollständig reducirt; es ist indessen gut, das Ganze nach dem Zusatze des Eisenoxydulsalzes an einem mäſsig warmen Orte einige Zeit stehen zu lassen. Man filtrirt darauf das reducirte Gold, glüht es schwach und wägt es; das Glühen kann in einem Platintiegel geschehen.

Enthält die Goldauflösung noch Salpetersäure, was gewöhnlich der Fall ist, da man das Gold und viele seiner Legirungen in Königswasser aufzulösen pflegt, so muſs man bei der Reduction des Goldes vorsichtiger sein, denn das in der Auflösung enthaltene Königswasser kann leicht etwas des reducirten Goldes wieder auflösen. In diesem Falle ist es gut, vor dem Zusatze von schwefelsaurem Eisenoxydul die Auflösung so weit abzudampfen, bis alle Salpetersäure verjagt worden ist und Chlor anfängt sich zu entwickeln. Man setzt allmählig Chlorwasserstoffsäure zur Flüssigkeit, während man sie durch längeres Erhitzen

concentrirt; es wird auf diese Weise die Salpetersäure zerstört und Chlor gebildet. Die Auflösung wird darauf mit Wasser verdünnt und mit einer hinlänglichen Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt. Hat man die Auflösung bis zur Trocknifs abgedampft, so mufs man aufser Wasser auch freie Chlorwasserstoffsäure zur abgedampften Masse hinzusetzen. Sollte beim Abdampfen der Auflösung schon vor dem Zusatze der schwefelsauren Eisenoxydulauflösung Gold ausgeschieden werden, so schadet dies nicht; es ist dies immer der Fall, wenn man die Flüssigkeit so lange abdampft, bis Chlor anfängt sich zu entwickeln und Goldchlorür gebildet wird.

Das Gold kann auch aus seinen Auflösungen reducirt werden, wenn man zu der Auflösung desselben eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul setzt. Diese Methode, das Gold niederzuschlagen, ist indessen nicht so gut, wie die so eben angeführte. Die Auflösung darf dabei nicht zu viel Salpetersäure enthalten, und der gebildete Niederschlag mufs stärker geglüht werden, damit alles Quecksilber daraus verjagt wird.

In sehr vielen Fällen kann man sich mit Vortheil der Oxalsäure oder der oxalsauren Salze zur Reduction des Goldes bedienen. Wendet man eine Auflösung von reiner Oxalsäure an, so wird das Gold zwar langsam, aber vollständig reducirt. Die Goldauflösung mufs mit der Oxalsäure ziemlich lange warm, ungefähr 24 bis 48 Stunden, digerirt werden. Während der Reduction des Goldes findet eine Entwickelung von Kohlensäure statt, weshalb man Sorge tragen mufs, dafs nichts von der Flüssigkeit durch Sprützen verloren geht. Es wird hierdurch das Gold in feinen gelben Lamellen reducirt, die sich bei kleinen Mengen Gold an die Wände des Gefäfses ansetzen; es scheidet sich das Gold in diesem Falle nicht als Pulver aus, wie bei der Reduction durch schwefelsaures Eisenoxydul.

Will man ein oxalsaures Salz zur Reduction des

Goldes anwenden, so kann man nur ein solches nehmen, dessen Base mit der Chlorwasserstoffsäure ein im Wasser lösliches Chlormetall, und auch, wenn Salpetersäure zugegen ist, mit der Salpetersäure eine im Wasser lösliche Verbindung bildet. Die Auflösung mufs übrigens hinreichend freie Chlorwasserstoffsäure enthalten, um das oxalsaure Salz zersetzen zu können. Ist zu viel Salpetersäure in der Auflösung, so kann ebenfalls, wie bei der Reduction durch schwefelsaures Eisenoxydul, das Königswasser etwas reducirtes Gold wieder auflösen; man mufs daher auf dieselbe Weise, wie es vorher beschrieben ist, die Salpetersäure vertreiben.

Das Gold kann noch durch viele andere Substanzen, besonders organische, regulinisch niedergeschlagen werden, doch scheinen die so eben erwähnten hierzu die vorzüglichsten zu sein. Bei einem Ueberschusse von Kali fällen fast alle organische Substanzen das Gold metallisch als ein schwarzes Pulver aus seinen Auflösungen.

Wenn in einer Auflösung blofs Gold und kein anderes Metall enthalten ist, so könnte man wohl die Auflösung bis zur Trocknifs abdampfen und die trockene Masse glühen, wobei metallisches Gold allein zurückbleiben würde, wenn sonst keine feuerbeständige Substanzen in der Auflösung zugegen sind. Indessen dann ist das Gold auf der ganzen Oberfläche des Gefäfses ausgebreitet, läfst sich schwer von den Wänden des Gefäfses trennen, und kann daher schwerer gesammelt werden, als wenn es durch eine reducirende Substanz niedergeschlagen worden ist.

Trennung des Goldes und des Goldoxyds von andern Metallen und Metalloxyden. — Will man Gold von andern Metallen scheiden, so bedient man sich dazu mehrerer Methoden. Ist das Gold als Oxyd oder Chlorid in Auflösungen enthalten, so kann man es in denselben von sehr vielen Metalloxyden auf die Weise trennen, dafs man es aus den Auflösungen, nachdem die-

selben vermittelst Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden sind, durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, oder durch Oxalsäure fällt; die Oxyde der meisten Metalloxyde, welche zu denen gehören, deren Metalle eine gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, werden durch diese Reagentien nicht gefällt. In den meisten Fällen ist bei solchen Trennungen die Reduction des Goldes vermittelst Oxalsäure der durch schwefelsaures Eisenoxydul vorzuziehen, da in der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit die Oxyde der anderen Metalle schwerer bestimmt werden können, wenn in derselben grofse Mengen von aufgelöstem Eisen enthalten sind, und sie von diesem erst getrennt werden müssen.

Wenn das Gold vermittelst Oxalsäure von anderen Metallen aus Auflösungen getrennt werden soll, so mufs man nicht vergessen, zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen. Sehr viele Metalloxyde bilden mit der Oxalsäure im Wasser unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen, welche aber in einer gehörigen, nicht zu geringen Menge von Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind.

In der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man nun die Substanzen, welche mit dem Golde oder dem Goldoxyde verbunden waren, nach Methoden, die im Vorhergehenden angeführt worden sind. Auf diese Weise kann man das Gold vom Kupfer, Uran, Wismuth, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan, oder den Oxyden derselben, so wie von Erden und Alkalien trennen. Diese Methode kann nicht angewandt werden, wenn Silber oder grofse Mengen von Blei vom Golde getrennt werden sollen, da deren Chlorverbindungen in sauren Auflösungen theils unlöslich, theils sehr schwerlöslich sind. Es ist auch nicht rathsam, das Gold vermittelst Oxalsäure in Auflösungen vom Platin zu trennen, obgleich letzteres durch Oxalsäure nicht wie das Gold in Auflösungen regulinisch gefällt wird.

Man kann aus einer Auflösung das Gold vollständig durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren verdünnten Auflösung fällen, und es dadurch von den Substanzen trennen, die aus der sauren Auflösung nicht durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden. Man mufs das Gas nicht durch die Auflösung strömen lassen, wenn dieselbe warm ist; auch mufs das gebildete schwarze Schwefelgold sehr bald filtrirt werden, weil sich durch längeres Stehen der Schwefel des Schwefelgoldes zu Schwefelsäure oxydirt, die in der Flüssigkeit bleibt, während sich metallisches Gold ausscheidet. Das Schwefelgold glüht man nach dem Trocknen in einem Platintiegel, wodurch der Schwefel sich verflüchtigt und das Gold zurückbleibt, dessen Gewicht man bestimmt. Auf diese Weise kann in Auflösungen das Gold von Nickel, Kobalt, Zink, Eisen, Mangan, den Erden und Alkalien getrennt werden.

Da das Schwefelgold in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich ist, so kann durch dieses Reagens das Gold in Auflösungen nicht nur von den meisten der so eben genannten Substanzen getrennt werden, sondern auch von mehreren Metallen, welche in sauer gemachten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, deren Schwefelmetalle aber im Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht auflöslich sind, wie Kupfer, Wismuth, Cadmium und auch Blei. Die Auflösung wird zu dem Ende, nachdem sie, wenn sie verdünnt war, concentrirt worden ist, durch Ammoniak übersättigt, und zu dem entstandenen Niederschlag ein hinlänglich grofser Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt. Man läfst das Ganze darauf bedeckt stehen, bis das gebildete Schwefelgold vollständig aufgelöst worden ist. Die ungelösten Schwefelmetalle werden abfiltrirt und mit Wasser ausgesüfst, zu dem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt worden ist. Aus der Auflösung wird darauf das Schwefelgold durch Uebersättigung vermittelst verdünnter Chlor-

wasserstoffsäure gefällt; es wird getrocknet und geglüht. Das zurückbleibende metallische Gold wird seinem Gewichte nach bestimmt. — Die Metalle der im Schwefelwasserstoff-Ammoniak ungelösten Schwefelmetalle trennt man nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind.

Da das Gold von einfachen Säuren nicht aufgelöst wird, so könnte man sich der verdünnten reinen Salpetersäure, und in manchen Fällen der Chlorwasserstoffsäure bedienen, um in Legirungen das Gold von andern Metallen zu trennen, da die meisten derselben in Salpetersäure, und einige auch in Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind. Man darf zur Auflösung keine zu starke Salpetersäure kochend anwenden, weil sonst durch die entstehende salpetrichte Säure eine höchst geringe Spur von Gold aufgelöst werden könnte.

Es ist indessen hierbei zu berücksichtigen, dafs es mehrere Metalle giebt, wie Silber und Blei, die für sich allein, oder auch mit andern Metallen verbunden, mit Leichtigkeit von der Salpetersäure aufgelöst, in ihren Legirungen mit Gold aber schwer von dieser Säure angegriffen werden, besonders wenn eine beträchtliche Menge Gold mit ihnen verbunden ist, und sie nicht zu dünnen Blechen ausgewalzt worden sind. Es ist daher besser, eine goldhaltige Legirung, wenn sie quantitativ analysirt werden soll, und wenn sie nicht viel Silber oder Blei enthält, in Königswasser aufzulösen, aus dieser Lösung die Salpetersäure entweder durch Chlorwasserstoffsäure oder durch Abdampfen zu vertreiben, und dann das Gold zu fällen, was, wie schon oben angeführt wurde, in diesen Fällen am besten durch Oxalsäure geschieht.

Trennung des Goldes vom Platin. — Gold und Platin können nur auf die Weise getrennt werden, dafs man ihre Auflösung in Königswasser concentrirt, dann mit so viel Alkohol versetzt, dafs die Flüssigkeit ungefähr einen Alkoholgehalt von 60 Procent ihres Volumens

erhält, und zu derselben eine concentrirte Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, oder besser von Chlorkalium hinzufügt. Es wird dadurch das Doppelsalz von Chlorwasserstoff-Ammoniak oder Chlorkalium mit Platinchlorid gefällt, während die entsprechenden Doppelverbindungen des Goldchlorids im Alkohol aufgelöst bleiben, ohne durch denselben reducirt zu werden, wenn nicht ein Ueberschufs von Kali zufällig in der Flüssigkeit ist. Der Niederschlag des Platinsalzes wird mit Alkohol ausgesüfst, zu welchem eine geringe Menge einer concentrirten Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak oder Chlorkalium hinzugesetzt worden ist. Man bestimmt in demselben die Menge des Platins auf die Art, wie es oben, S. 209., gezeigt worden ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird, nachdem der gröfste Theil des Alkohols aus derselben durch gelindes Erwärmen vertrieben worden ist, das Gold vermittelst einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, oder besser durch Oxalsäure gefällt. — Auf dieselbe Weise könnte auch Iridium vom Golde getrennt werden.

Diese Methode ist der vorzuziehen, nach welcher man die Legirung von Gold und Platin mit dem Dreifachen ihres Gewichts mit Silber zusammenschmilzt, und die ausgewalzte Legirung mit Schwefelsäure behandelt. Mit Silber zusammengeschmolzen, löst sich das Platin in Salpetersäure auf, während das Gold darin ungelöst bleibt.

T r e n n u n g d e s G o l d e s v o m S i l b e r. — Die Trennung dieser beiden Metalle, welche für technische Zwecke sehr wichtig ist, kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Sie geschieht gewöhnlich auf die Art, dafs man die Legirung beider Metalle, deren Verhältnifs der Bestandtheile man durch das Probieren auf dem Probiersteine ungefähr ermittelt, mit einer genau gewogenen Menge von reinem Silber zusammenschmilzt. Die Menge des in der Legirung enthaltenen Silbers mit dem, das hinzugesetzt worden ist, mufs in der zusammenge-

schmolzenen Masse ungefähr 3 bis $3\frac{1}{2}$ mal so viel betragen, wie die des Goldes. Das Zusammenschmelzen geschieht auf der Kapelle in einem Probierofen, nachdem man noch 3 bis 4 mal so viel reines Blei, als die Masse wiegt, hinzugesetzt hat, weil die Hitze des Probierofens nicht hinreichend grofs ist, um das Silber mit dem Golde vollkommen zusammenzuschmelzen. Man treibt darauf das Blei ab, wendet dabei aber eine möglichst geringe Temperatur an, damit so wenig Gold wie möglich mit dem gebildeten Bleioxyd in die Masse der Kapelle eingesogen werde. Die Legirung von Gold und Silber wird darauf zu einem dünnen Bleche ausgeplattet, dann zu einer Rolle gedreht, geglüht, und nachdem sie gewogen worden ist, wird sie in einem Kolben mit verdünnter reiner Salpetersäure behandelt und mäfsig erwärmt. Es wird hierdurch nur das Silber aufgelöst, während das Gold ungelöst bleibt. Wenn die Säure nichts mehr auflöst, giefst man sie ab, giefst eine stärkere reine Salpetersäure auf den Rückstand, kocht denselben damit, giefst die Säure ab, spült den Rückstand mit destillirtem Wasser einige Male ab, und wiederholt dieses Abspülen, bis kein Niederschlag von Chlorsilber in dem Abspülwasser mehr entsteht, wenn etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird. Das rückständige Gold, das nach der Operation die Form, welche die Legirung vor der Behandlung mit Salpetersäure hatte, behalten hat, wird vorsichtig geglüht, um ihm mehr Festigkeit zu geben, und gewogen. Der Silbergehalt findet sich dann durch den Verlust.

Bei diesen Versuchen ist es nothwendig, dafs die Menge der zu untersuchenden Legirung nur gering sei. Man mufs zur Analyse nicht mehr als ungefähr einen halben Gramm anwenden, weil bei gröfseren Mengen das Resultat weniger genau wird.

Diese Methode, die man Scheidung durch die Quart nennt, wird nur angewandt, wenn in einer zu untersuchenden Legirung die Menge des Goldes gegen die des

Silbers beträchtlich ist. Denn nur in diesem Falle kann das Silber vom Golde durch bloſse Salpetersäure nicht getrennt werden. Ist hingegen in einer zu untersuchenden Legirung der Goldgehalt nur gering, beträgt er noch weniger als der dritte oder vierte Theil des Silbers, so kann, ohne Zusatz von Silber, die Legirung, nachdem sie zu einem Bleche ausgeplattet worden ist, auf die beschriebene Art mit reiner Salpetersäure behandelt werden.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen verfährt man besser auf eine andere Art, um in einer Legirung die Menge des Goldes und des Silbers zu bestimmen. Ist in einer solchen Legirung die Menge des Silbers sehr gering, beträgt sie nicht mehr als ungefähr 15 Procent, so verfährt man auf die Weise am besten, daſs man die Legirung zu einem Bleche ausplattet, und, nachdem dasselbe gewogen worden ist, mit Königswasser übergieſst und das Ganze längere Zeit erwärmt. Es wird dadurch das Gold vollständig aufgelöst, das Silber in Chlorsilber verwandelt, von welchem sich ein Theil in der starken Säure zwar auflöst, aber bei gehöriger Verdünnung mit Wasser sich vollständig ausscheidet. Das unauflösliche Chlorsilber behält die Form der zur Untersuchung angewandten Legirung. Man zertheilt es sorgfältig mit einem Glasstabe, verdünnt die Flüssigkeit mit vielem Wasser, erwärmt dieselbe, und, nachdem sich das Chlorsilber vollständig gesenkt hat, wird dasselbe filtrirt und sein Gewicht bestimmt. Die abfiltrirte Flüssigkeit dampft man so weit ab, bis die darin enthaltene Salpetersäure verjagt worden ist; man fällt darauf das Gold durch Oxalsäure, und bestimmt dann noch in der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit die in derselben aufgelösten Oxyde, deren Metalle mit dem Golde und Silber in der Legirung verbunden sein konnten. Es sind dies gewöhnlich nur, wenn man natürliche Legirungen analysirt, kleine Quantitäten von Kupfer und Eisen.

Diese Methode kann indessen nicht mit Vortheil an-

gewandt werden, wenn in einer zu untersuchenden Legirung die Menge des Silbers bedeutender ist, das heifst, wenn sie mehr als ungefähr 15 Procent beträgt. Behandelt man eine solche Legirung selbst in Blechen, die sehr fein ausgeplattet worden sind, mit Königswasser, so umhüllt das entstehende Chlorsilber den noch nicht angegriffenen Theil der Legirung so fest, dafs er ganz gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird. In diesen Fällen mufs man sich statt des Königswassers der reinen Salpetersäure bedienen, aber die Anwendung derselben kann nur bei der Analyse von Legirungen statt finden, deren Silbergehalt sehr grofs, deren Goldgehalt hingegen nur gering ist, das heifst, in welchen letzterer nur ungefähr 20 Procent beträgt. Man plattet in diesen Fällen die Legirung aus, ohne das Blech zu einer Rolle zu biegen, übergiefst dasselbe, nach der Wägung, mit Salpetersäure, und sucht nach Einwirkung derselben, welche durch Hitze unterstützt werden mufs, das rückständige Gold durch einen Glasstab zu zertheilen, damit man sicher sein kann, dafs alles Silber vollständig durch die Salpetersäure aufgelöst wird, während man bei den oben beschriebenen Versuchen, die nur in technischer Hinsicht angestellt werden, das Gold in einer zusammenhängenden Rolle zu erhalten sucht, damit es schneller gewogen werden kann. Man filtrirt darauf das zertheilte, durch die Säure unaufgelöst gebliebene Gold, süfst es gut aus, glüht es nach dem Trocknen, und bestimmt sein Gewicht. Es ist sehr anzurathen, das erhaltene Gold in Königswasser aufzulösen, um bei der Auflösung zu sehen, ob es ganz frei von jeder Spur von Silber ist, und man nicht nach der Verdünnung der Auflösung mit Wasser Chlorsilber erhält.

Zu der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit setzt man Chlorwasserstoffsäure, um das aufgelöste Silber als Chlorsilber zu fällen, und kann dann in der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit noch die aufgelösten Metalloxyde bestimmen, deren Metalle in der Legirung enthalten wa-

ren. — Hat man sich indessen bei der Auflösung des Goldes in Königswasser überzeugt, das dasselbe noch Silber enthält, so kann diese Auflösung mit der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit vermischt werden, wodurch das Silber als Chlorsilber gefällt wird. Man filtrirt dasselbe, reducirt aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Gold, und verfährt dann überhaupt so, als wenn die Legirung mit Königswasser auf die vorher beschriebene Weise behandelt worden wäre.

Enthält indessen eine Legirung mehr als 15 Procent, aber weniger als 80 Procent Silber, so kann bei wissenschaftlichen Untersuchungen weder die eine noch die andere Methode angewandt werden. Man kann dann nicht die Analyse auf die Weise anstellen, wie man sie zu machen pflegt, wenn eine solche Legirung zu einem blofs technischen Zweck untersucht wird. Die oben, S. 233., beschriebene Methode giebt Resultate, die nur nach gehöriger Uebung genügend sind, sonst oft aber so unsicher werden, dafs sie selbst für einen technischen Zweck bisweilen zu ungenau sind.

Will man sehr genau eine Goldverbindung untersuchen, welche ungefähr zwischen 15 bis 80 Procent Silber enthält, so ist die Methode, sie mit einer genau gewogenen Menge reinen Silbers zusammenzuschmelzen, und die geschmolzene Masse mit reiner Salpetersäure zu behandeln, nicht anzurathen. Es kann dies schwer auf die Weise geschehen, dafs man die Legirung mit dem Silber in einem kleinen Tiegel in einem Ofen schmilzt; denn hierbei setzen sich oft sehr kleine Kügelchen der geschmolzenen Masse an die Wände des Tiegels an, welche schwer vollständig gesammelt werden können. Man kann ferner nicht die zusammengeschmolzene Legirung durch Befeilen von allen Spuren der Tiegelmasse reinigen, da es durchaus nothwendig ist, die ganze Masse der zusammengeschmolzenen Metalle zur Analyse anzuwenden, weil diese nicht an allen Theilen gleichförmig, sondern an den ver-

schiedenen Theilen verschieden zusammengesetzt ist. Das Zusammenschmelzen kann auch nicht gut ohne Bleizusatz auf einer kleinen Kapelle in der Muffel eines Probierofens geschehen, weil dazu die Hitze desselben nicht hinreicht.

Es ist daher besser, ein leichter schmelzbares Metall als Silber anzuwenden, um die Legirung darin aufzulösen, damit sie nachher durch bloſse Salpetersäure behandelt werden könnte. Am besten paſst dazu reines Blei, das man durch Glühen des käuflichen Bleizuckers sich verschaffen kann. Wenn man, nach den Versuchen meines Bruders, ungefähr drei Theile davon mit einem Theile der Legirung aus Gold und Silber in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe zusammenschmilzt, so erhält man eine Legirung, welche sich, ohne daſs sie zu Blech ausgeplattet zu werden braucht, mit reiner Salpetersäure vollständig zerlegen läſst. Man behandelt sie mit dieser Säure, bis reines Gold zurückbleibt, das der Sicherheit wegen noch in Königswasser aufgelöst werden muſs, um bei der Auflösung zu sehen, ob es frei von Silber ist. Aus der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit wird das aufgelöste Silberoxyd als Chlorsilber gefällt. Geschieht diese Fällung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so kann, wenn die Auflösung nicht sehr verdünnt worden ist, mit dem Chlorsilber Chlorblei gefällt werden, von welchem dasselbe zwar durch längeres Auswaschen vollständig, aber schwer getrennt werden kann. Es ist daher zweckmäſsiger, aus der Flüssigkeit das Silberoxyd nicht durch freie Chlorwasserstoffsäure, sondern durch eine Auflösung von Chlorblei zu fällen.

Hat sich bei der Auflösung des Goldes eine kleine Menge von Chlorsilber gebildet, so filtrirt man dies nach gehöriger Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser ab. Durch dasselbe Filtrum kann nachher das Chlorsilber filtrirt werden, das aus der vom Golde abfiltrirten Flüs-

sigkeit vermittelst einer Auflösung von Chlorblei gefällt wurde. Da die Auflösung des Goldes in Königswasser eine sehr kleine Menge von aufgelöstem Chlorblei enthalten kann, so ist es in diesem Falle zweckmäfsiger, das Gold, nach Verjagung der Salpetersäure, nicht durch Oxalsäure zu fällen, sondern durch eine Eisenoxydulauflösung. Da man indessen nicht die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul dazu anwenden darf, weil sonst das reducirte Gold mit schwefelsaurem Bleioxyd verunreinigt werden könnte, so wählt man am besten zur Reduction des Goldes eine Auflösung von Eisenchlorür.

Bei Anwendung dieser Methode ist es schwer, die kleinen Mengen von Kupfer und Eisen oder andern Metallen zu bestimmen, welche in einer in der Natur vorkommenden Legirung von Gold und Silber enthalten sein können. Um die Menge derselben genau finden zu können, ist es zweckmäfsig, einen andern Theil der Legirung nach einer andern Methode zu analysiren, durch welche man zwar die Menge des Silbers nicht mit der gröfsten Genauigkeit, wohl aber die der übrigen Bestandtheile hinlänglich genau bestimmen kann. Man plattet die Legirung zu einem sehr dünnen Bleche aus, und behandelt eine gewogene Menge davon mit Königswasser. Wenn sich eine Kruste von Chlorsilber auf dem noch nicht angegriffenen Theile der Legirung gebildet, und die Wirkung der Säure aufgehört hat, selbst wenn auch das Ganze stark erwärmt worden ist, giefst man die Flüssigkeit ab, spült das rückständige Blech mit Wasser ab, und löst durch Ammoniak die darauf haftende Kruste des Chlorsilbers auf. Die ammoniakalische Auflösung giefst man zu der früheren Auflösung in Königswasser, wodurch in ersterer, wenn sie sauer wird, das Chlorsilber gefällt wird; das rückständige Blech hingegen behandelt man von neuem mit Königswasser und darauf mit Ammoniak, und wiederholt diese Behandlung so oft, bis Alles von der Legirung

aufgelöst worden ist. Nachdem alle Flüssigkeiten vereinigt und mit Wasser verdünnt worden sind, wird das gebildete Chlorsilber filtrirt, nachdem man sich vorher überzeugt hat, dafs die Auflösung sauer ist. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit reducirt man darauf das Gold vermittelst Oxalsäure, und bestimmt in der vom Golde getrennten Auflösung die kleinen Mengen der andern Metalloxyde.

Diese Methode ist sehr umständlich, weshalb sie nur angewandt wird, wenn in einer Legirung aufser Gold und Silber noch andere Metalle enthalten sind. Durch die durch Vermischung der Flüssigkeiten sich bildenden Mengen von Chlorwasserstoff-Ammoniak und salpetersaurem Ammoniak wird das Chlorsilber nicht ganz vollständig davon abgeschieden, weshalb es anzurathen ist, einen andern Theil der Legirung auf die vorher beschriebene Methode vermittelst Zusammenschmelzen mit Blei und Behandlung der zusammengeschmolzenen Masse mit Salpetersäure zu analysiren.

Trennung des Goldes vom Kupfer. — Die Bestimmung des Goldes in einer Legirung von Gold und Kupfer geschieht bei Untersuchungen, die mehr einen technischen als einen wissenschaftlichen Zweck haben, auf die Weise, dafs man die gewogene Legirung auf der Kapelle in einem Probierofen mit dem Drei- bis Vierfachen des Gewichts von reinem Blei zusammenschmilzt und darauf abtreibt. Das zurückbleibende Gold wird gewogen, und der Kupfergehalt der Legirung aus dem Verluste berechnet.

Enthält eine zu untersuchende Legirung aufser Gold und Kupfer noch Silber, Legirungen, die häufiger ein Gegenstand der Untersuchung für technische Zwecke sind, als die, welche blofs aus Gold und Kupfer bestehen, so setzt man zu einer gewogenen Menge der Legirung, deren Goldgehalt man durch Probieren auf dem Probierstein annäherungsweise ermittelt hat, so viel einer genau

gewogenen Menge von reinem Silber hinzu, dafs die Menge desselben mit dem in der Legirung enthaltenen Silber ungefähr 3 bis 4 mal so viel, wie die des Goldes, beträgt. Man schmilzt dies mit 3 bis 4 mal so viel, als das Ganze beträgt, von reinem Blei auf der Kapelle in einem Probierofen zusammen, und treibt es darauf ab. Nachdem das Kupfer und Blei vollständig oxydirt, und die Oxyde von der Kapelle eingesogen worden sind, wird die rückständige Legirung von Gold und Silber gewogen, wodurch sich durch den Verlust die Menge des Kupfers ergiebt. Das Gold wird vom Silber auf die oben, S. 233., beschriebene Methode durch Salpetersäure getrennt, gewogen, und der Silbergehalt der untersuchten Verbindung, nach Abzug des hinzugesetzten Silbers, durch den Verlust berechnet.

Da diese Methoden keine sehr genaue Resultate geben, sondern nur für technische Zwecke hinreichend sind, so müssen sie nicht bei wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt werden. Wie bei diesen die Trennung des Goldes vom Kupfer, und vom Kupfer und Silber geschehen mufs, ergiebt sich aus dem Vorhergehenden.

XXXII. Zinn.

Bestimmung des Zinns und der Oxyde desselben. — Das Zinn wird gewöhnlich in den metallischen Verbindungen desselben mit andern Metallen auf die Weise quantitativ bestimmt, dafs man es durch Kochen mit Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt, das in dieser Säure unauflöslich ist. Hat man hingegen Zinn in einer Auflösung als Zinnoxydul, so setzt man zu derselben Salpetersäure, und concentrirt die Flüssigkeit durch Einkochen; das Oxydul wird dadurch in Oxyd verwandelt, das unauflöslich in Salpetersäure und auch in Schwefelsäure ist. Wenn die Auflösung indessen eine grofse Menge von Chlorwasserstoffsäure enthält, so wird hierdurch

durch Zinnoxyd aufgelöst; in diesem Falle setzt man zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Salpetersäure hinzu, und concentrirt sie durch Abdampfen so lange, bis die Chlorwasserstoffsäure theils zerstört, theils verjagt worden ist. Das erhaltene unlösliche Zinnoxyd wird darauf filtrirt und nach dem Glühen gewogen.

Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn in einer Auflösung Zinnoxyd enthalten ist. Man kocht sie dann ebenfalls mit Salpetersäure, dampft sie bis zu einem geringen Volum ein, und filtrirt das ausgeschiedene Zinnoxyd. Auch wenn in der Flüssigkeit diejenige Art des Zinnoxyds enthalten ist, die aus dem Zinnchlorid erhalten wird und in kalter Salpetersäure auflöslich ist, so erhält man doch durch Behandlung mit Salpetersäure die andere Modification des Zinnoxyds, die in Salpetersäure unauflöslich ist. Es ist indessen nothwendig, um dies zu bewirken, dafs die Salpetersäure mit der Zinnchloridauflösung durch Abdampfen ziemlich stark concentrirt wird. Die Ausscheidung des unlöslichen Zinnoxyds erfolgt dann unter Entwickelung von rothen Dämpfen von salpetrichter Säure.

Aus einer Auflösung läfst sich das Zinnoxyd auch auf die Weise ziemlich gut fällen, dafs man sie mit Ammoniak sättigt, und eine Auflösung von bernsteinsaurem Ammoniak hinzufügt. Der Niederschlag läfst sich gut filtriren, und vollständig durch kaltes Wasser aussüfsen. Es wird beim Zutritt der Luft geglüht, und dadurch in Zinnoxyd verwandelt.

Enthält eine Auflösung, aufser Zinnoxydul oder Zinnoxyd, keine andere feuerbeständige Bestandtheile, so thut man gut, dieselbe, nach Behandlung mit einem Ueberschusse von Salpetersäure, bis zur Trocknifs abzudampfen und die abgedampfte Masse in einem Platintiegel zu glühen. Es bleibt dann nach dem Glühen reines Zinnoxyd zurück, weil von demselben durch's Glühen die Säuren verjagt werden können, wenn dieselben im freien Zustande flüchtig sind.

Auch Schwefelsäure wird vollständig durch's Glühen vom Zinnoxyd verjagt; doch ist es anzurathen, auf das im Platintiegel geglühte Zinnoxyd nach dem Wägen ein kleines Stückchen von trocknem kohlensauren Ammoniak zu legen, dann den Tiegel noch einmal stark zu glühen, und wiederum zu wägen. Durch dieses Mittel werden die letzten Spuren von Schwefelsäure oder von einer andern flüchtigen Säure vom Zinnoxyde vollständig verjagt.

Das Zinn kann, es mag als Oxydul oder Oxyd in einer Auflösung enthalten sein, durch Schwefelwasserstoffgas vollständig niedergeschlagen werden, wenn man die Auflösung hinlänglich mit Wasser verdünnt hat, und diese entweder neutral ist oder eine freie Säure enthält. Aus Oxydulauflösungen wird durch Schwefelwasserstoffgas ein braunes, aus Oxydauflösungen ein gelbes Schwefelzinn gefällt. Das gelbe Schwefelzinn, welches dem Zinnoxyde entsprechend ist, setzt sich weit langsamer ab, als das, welches dem Zinnoxydul entspricht. Wenn Zinnoxyd aus einer Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, und diese dann vollkommen damit gesättigt worden ist, so wird durch das freie Schwefelwasserstoffgas etwas gelbes Schwefelzinn aufgelöst erhalten, das aber vollständig sich niederschlägt, wenn die Flüssigkeit erst nach einiger Zeit filtrirt wird und nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. War in der Auflösung nur Zinnoxydul enthalten, so wird aus derselben, nach Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas, das Schwefelzinn schneller gefällt; es mufs filtrirt werden, wenn die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riecht.

Das erhaltene Schwefelzinn könnte zwar auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und nach dem Trocknen könnte aus dem Gewichte desselben die Menge des Zinnoxyds oder des Zinnoxyduls, je nachdem es in der Auflösung enthalten war, berechnet werden; wenn man indessen nicht weifs, auf welcher Stufe der Oxydation das Zinn in der Auflösung gewesen ist, oder wenn man Mengun-

gen von beiden Oxyden gehabt hat, so kann dies nicht geschehen.

Die beste und einfachste Methode, um zu bestimmen, wie viel Zinn das Schwefelzinn enthalte, ist, es in Zinnoxyd zu verwandeln, aus dessen Gewicht man das des Zinnes berechnen kann. Dies geschieht auf folgende Weise: Nach dem Trocknen, das nicht vollständig zu geschehen braucht, legt man das Schwefelzinn in einen offenen Platintiegel, und erhitzt dasselbe so lange sehr gelinde, als sich noch schweflichte Säure entwickelt, die durch den Geruch erkannt werden kann. Erst wenn diese nicht mehr zu bemerken ist, wird es bis zum Glühen gebracht. Erhitzt man das gelbe Schwefelzinn plötzlich stark, so entweicht aus ihm die Hälfte des Schwefels, und es verwandelt sich in schwarzes Schwefelzinn, das leicht schmilzt, den Platintiegel dabei stark angreift, und im geschmolzenen Zustande sich sehr schwer in Zinnoxyd verwandelt, was aber vollständig geschieht, wenn die Röstung vorsichtig äufserst langsam und bei einer Temperatur statt findet, bei welcher das Schwefelzinn nicht schmelzen kann. — Man begeht übrigens fast keinen Fehler, wenn nicht alles schwarzes Schwefelzinn in Zinnoxyd verwandelt worden ist, da beide ein fast gleiches Atomengewicht besitzen. Doch wird, wie schon angeführt, dadurch der Platintiegel sehr verdorben. — Auf das erhaltene Zinnoxyd, das eine weifse Farbe haben mufs, legt man ein Stückchen kohlensaures Ammoniak, und bringt den Tiegel darauf zum starken Glühen. Man kann, wenn hierdurch ein kleiner Gewichtsverlust entsteht, dies noch einmal oder so oft wiederholen, bis nach zwei Glühungen und Wägungen das Gewicht unverändert bleibt. Durch das kohlensaure Ammoniak werden die letzten Spuren von erzeugter Schwefelsäure aus dem Zinnoxyd verjagt.

Das Zinnoxyd kommt in der Natur, mit geringen fremden Beimengungen verbunden, in einem solchen Zu-

stande der Dichtigkeit vor, dafs es in Säuren unlöslich ist. Dasselbe ist der Fall, wenn künstlich bereitetes Zinnoxyd geglüht worden ist. Will man die geringe Menge der fremden Beimengungen in natürlich vorkommendem Zinnoxyde quantitativ bestimmen, so mufs man dasselbe im fein geschlämmten Zustande mit der drei- bis vierfachen Menge an kohlensaurem Kali oder Natron zusammen mengen und damit glühen. Es wird dabei Kohlensäure aus dem kohlensauren Alkali entwickelt, weshalb die Erhitzung allmählig geschehen mufs. Es sind hierbei dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, wie beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure oder kieselsaurer Verbindungen mit kohlensauren Alkalien, welche weiter unten umständlich werden beschrieben werden, weshalb sie hier nicht angeführt werden sollen. — Nach dem Zusammenschmelzen mit dem Alkali ist das Zinnoxyd durch Säuren löslich. In dieser Auflösung bestimmt man, aufser dem Zinnoxyde, die mit demselben verbunden gewesenen fremden Beimengungen.

Trennung des Zinnes von andern Metallen. — Die Trennung des Zinnes von andern Metallen ist mit nicht vielen Schwierigkeiten verbunden. Ist regulinisches Zinn mit andern Metallen verbunden, so wird die Metalllegirung mit Salpetersäure gekocht. Alle Metalle, von denen bisher geredet worden ist, einige sogenannte edle Metalle, wie Platin, Gold u. s. w., ausgenommen, werden durch die Salpetersäure oxydirt, und ihre Oxyde lösen sich, das Zinnoxyd ausgenommen, darin auf. Es ist dann am besten, die salpetersaure Auflösung mit dem ungelösten Zinnoxyd abzudampfen, bis der gröfste Theil der überschüssigen Salpetersäure verjagt worden ist; man setzt dann Wasser hinzu, und filtrirt die aufgelösten salpetersauren Oxyde vom Zinnoxyd ab, dessen Menge auf die oben angeführte Weise bestimmt wird. In der filtrirten Flüssigkeit werden die aufgelösten Oxyde nach Methoden bestimmt, die im Vorhergehenden ange-

führt worden sind. War Wismuth in der Legirung enthalten, so ist es wohl gut, dem Aussüfsungswasser etwas Salpetersäure hinzuzusetzen, damit das Zinnoxyd nicht mit basischem Wismuthoxydsalze verunreinigt werde. — Auf diese Weise trennt man das Zinn in metallischen Verbindungen vom Silber, Kupfer, Wismuth, Blei, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan.

Wenn Platin und Gold in der Legirung enthalten sind, so würde vielleicht eine gute Methode, diese vom Zinne zu trennen, die sein, die Legirung in einem Apparat, wie der ist, welcher S. 183. beschrieben worden ist, mit Chlorgas zu behandeln. Es würde dadurch Zinnchlorid entstehen, das sich verflüchtigt, und dessen Dämpfe vom Wasser in der Flasche würden aufgelöst werden. Es würden Gold und Platin mit mehr oder weniger Chlor verbunden zurückbleiben, je nachdem bei dem Versuche eine stärkere oder schwächere Hitze würde angewandt werden.

Trennung der Oxyde des Zinnes von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Alle diese Substanzen, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, können, aufser vermittelst Salpetersäure, von den Oxyden des Zinnes auch durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden. Es ist in den meisten Fällen dann am besten, die Auflösungen durch Chlorwasserstoffsäure sauer zu machen. Sind die Verbindungen dieser Oxyde mit den Zinnoxyden im festen Zustande, so mufs man suchen, sie durch Chlorwasserstoffsäure aufzulösen. Sind sie in derselben unlöslich oder sehr schwer löslich, so werden sie in vielen Fällen im gepulverten Zustande durch Sieden mit concentrirter Schwefelsäure, die mit wenigem Wasser verdünnt worden ist, gelöst. Die Auflösung kann dann vorsichtig mit Wasser verdünnt, und die Zinnoxyde aus derselben durch Schwefelwasser-

stoffgas gefällt werden. Ist aber die Verbindung auch in Schwefelsäure unlöslich, so mufs man sie mit der drei- bis vierfachen Menge von kohlensaurem Kali oder Natron glühen. Die geglühte Masse kann dann durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden.

Trennung der Oxyde des Zinnes von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Von diesen Oxyden, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, kann man die Oxyde des Zinnes dadurch trennen, dafs man die concentrirte Auflösung zuerst mit Ammoniak übersättigt, und dann mit einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt; hierdurch werden nur die Schwefelverbindungen des Zinnes aufgelöst, während die übrigen Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben.

Das Schwefelzinn, im Maximum von Schwefel, das dem Oxyde entspricht, ist weit leichter in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich, als das dem Oxydul entsprechende. Letzteres würde vielleicht darin unlöslich sein, wenn das Schwefelwasserstoff-Ammoniak ganz frei von allem überschüssigen Schwefel erhalten werden könnte. Man mufs, am besten in einem, mit einem Pfropfen nicht ganz verschlossenen Kolben, das Ganze bei sehr gelinder Wärme digeriren, wodurch die im Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslichen Schwefelmetalle sich besser absondern und die Auflösung des Schwefelzinnes leichter erfolgt. War in der Auflösung Zinnoxydul, so setzt man zu dem angewandten Schwefelwasserstoff-Ammoniak etwas gepulverten reinen Schwefel, wodurch die höchste Schwefelungsstufe des Zinnes entsteht, die leicht darin auflöslich ist. Man filtrirt die unaufgelösten Schwefelmetalle und süfst sie mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gemischt worden ist. Sie werden darauf ferner nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, untersucht, um

die Menge der in ihnen enthaltenen Metalle zu bestimmen. Zu der abfiltrirten verdünnten Auflösung setzt man vorsichtig verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so dafs sie sehr schwach sauer wird; es scheidet sich, unter Entwikkelung von Schwefelwasserstoffgas, Schwefelzinn aus. Die Flüssigkeit wird so lange bei gelinder Wärme digerirt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, darauf wird das Schwefelzinn abfiltrirt und auf die Weise in Zinnoxyd verwandelt, wie es oben angeführt worden ist.

Ist die Menge des Zinnes, das als Schwefelzinn im Schwefelwasserstoff-Ammoniak aufgelöst ist, nicht sehr bedeutend, und sind in dieser Auflösung aufser Zinn keine andere feuerbeständige Substanzen, so kann man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampfen, und die trockene Masse vorsichtig glühen, wobei das Schwefelzinn in Zinnoxyd verwandelt wird.

Sollten in einer Auflösung Zinnoxyd oder Zinnoxydul und Silberoxyd enthalten sein, so müssen die Oxyde auf die so eben beschriebene Weise vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder durch Salpetersäure getrennt werden. Man erhält ein unrichtiges Resultat, wenn man aus der sauren Auflösung vermittelst Chlorwasserstoffsäure das Silberoxyd als Chlorsilber fällt, weil mit demselben immer etwas Zinnoxyd niedergeschlagen wird.

Bestimmung der Mengen von Zinnoxydul und von Zinnoxyd, wenn beide zusammen vorkommen. — Sind in einer Auflösung Zinnoxydul und Zinnoxyd, oder Zinnchlorür und Zinnchlorid zusammen enthalten, und sollen die Mengen beider quantitativ bestimmt werden, so ist wohl die beste Methode hierzu folgende: Man giefst die Zinnauflösung nach und nach in eine Auflösung von Quecksilberchlorid, von welchem, durch das Zinnoxydul oder Zinnchlorür, ein Theil in Quecksilberchlorür verwandelt wird, das sich als ein unlöslicher, schuppig krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Man filtrirt es auf einem gewogenen Filtrum, süfst

es aus, trocknet es bei sehr gelinder Wärme und wägt es dann. Aus dem Gewichte desselben berechnet man leicht die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Zinnoxyduls oder Zinnchlorürs nach den diesem Werke beigefügten Tabellen. In einem andern Theile der Auflösung bestimmt man die Menge des Zinnes nach einer der Methoden, die oben angegeben worden sind, am besten durch Schwefelwasserstoffgas. Man kann dann leicht aus der Menge des Zinnes die des Zinnchlorids oder Zinnoxyds finden.

Bei der Fällung des Quecksilberchlorürs mufs man die Vorsicht anwenden, die Zinnauflösung in die Quecksilberchloridauflösung zu tröpfeln, und nicht umgekehrt; das Quecksilberchlorid mufs ferner im grofsen Ueberschusse vorhanden sein, weil das Quecksilberchlorür sonst zu metallischem Quecksilber reducirt werden könnte. Man mufs ferner das Ganze erwärmen, und das erhaltene Quecksilberchlorür erst nach längerer Zeit filtriren.

XXXIII. Titan.

Bestimmung der Titansäure. — Das Titan wird am besten aus seinen Auflösungen, in welchen es als Titansäure enthalten ist, durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist voluminös und der gefällten Thonerde ähnlich. Man mufs hierbei ein grofses Uebermaafs von Ammoniak vermeiden, weil dadurch könnte bewirkt werden, dafs höchst geringe Spuren von Titansäure aufgelöst blieben. Es ist daher gut, nach der Fällung mit Ammoniak das Ganze an einem erwärmten Orte so lange stehen zu lassen, bis der gröfste Theil des überschüssig hinzugesetzten Ammoniaks sich verflüchtigt hat. Der voluminöse Niederschlag von Titansäure schwindet beim Trocknen sehr stark zusammen; er wird nach dem Trocknen geglüht, wobei eine Feuererscheinung statt findet, und dann gewogen; durch das Glühen bekommt er einen star-

ken Glanz und einen geringen Stich in's Bräunliche. Das Wägen mufs in einem gut bedeckten Platintiegel, gleich nach dem Erkalten, geschehen, weil sonst die Titansäure durch Anziehung von Feuchtigkeit etwas an Gewicht zunimmt.

Man hat die Titansäure aus ihren sauren Auflösungen oft auf die Art gefällt, dafs man die Flüssigkeit längere Zeit kochte, wodurch man die Titansäure in der Säure, in welcher sie aufgelöst war, unlöslich machte, und sie als einen schweren Niederschlag erhielt. Es bleibt indessen, wenn auch das Kochen längere Zeit fortgesetzt wird, immer ein Theil der Titansäure aufgelöst, und kann nicht anders erhalten werden, als wenn das Ganze bis zur Trocknifs abgedampft wird. Filtrirt man die durch's Kochen gefällte Titansäure, so geht die Flüssigkeit, so lange sie sauer ist, zwar klar durch's Papier; versucht man aber die Titansäure mit reinem Wasser auszuwaschen, so läuft dieses milchicht durch's Filtrum, und nimmt, bei fortgesetztem Aussüfsen, endlich alle Titansäure mit, so dafs nichts davon auf dem Filtrum zurückbleibt, selbst wenn man starkes Filtrirpapier angewandt hat. Man kann dies nur dadurch verhindern, dafs man zum Auswaschen sich eines Wassers bedient, das durch eine Säure sauer gemacht worden ist, wodurch aber immer etwas mehr Titansäure aufgelöst wird. — Nur wenn die Titansäure in Schwefelsäure gelöst ist, kann man sie, nach Berzelius, wenn die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt worden ist, durch Kochen vollständig fällen.

Wegen der eben angeführten Ursachen kann die Titansäure nicht auf die Weise von andern Substanzen getrennt werden, dafs man die saure Auflösung kocht, und die gefällte Titansäure von den aufgelöst gebliebenen Substanzen abfiltrirt. Selbst wenn auch die Titansäure vollständig würde gefällt werden, was keinesweges der Fall ist, so würde doch das Aussüfsen derselben so viel Schwierigkeiten darbieten, dafs schon deshalb diese Methode der

Scheidung nicht angewandt werden könnte. Man hat vorgeschlagen, die durch's Kochen gefällte Titansäure mit Auflösungen von ammoniakalischen Salzen auszusüfsen, wodurch das Milchichtwerden der durch's Filtrum gehenden Flüssigkeit sollte vermieden werden; aber dies wird dadurch entweder nicht verhindert, oder die Titansäure verstopft dann die Poren des Papiers so völlig, dafs nichts vom Aussüfsungswasser durchgehen kann. Wenn man etwas Ammoniak zu demselben setzt, so kann man zwar bewirken, dafs die Flüssigkeit klar vom Filtrum abläuft; wenn aber die Substanz, welche von der Titansäure getrennt werden soll, durch Ammoniak fällbar ist, so geht der Zweck des Aussüfsens auf diese Weise ganz verloren.

Man hat auch vorgeschlagen, die saure Auflösung, wenn man die Fällung der Titansäure durch Kochen bewirkt hat, entweder ganz oder beinahe bis zur Trocknifs abzudampfen, und die abgedampfte Masse mit reinem oder sauer gemachtem Wasser zu behandeln; allein alle diese Methoden sind zu unvollkommen, um Resultate geben zu können, die sich der Wahrheit auch nur entfernt nähern. — Um die Titansäure von fremden Stoffen quantitativ zu trennen, mufs man daher auf eine andere Weise verfahren; es ist dies aber oft mit so grofsen Schwierigkeiten verbunden, dafs man noch lange nicht dahin gekommen ist, die Trennung derselben von allen Substanzen genau bewirken zu können.

Hat man Titansäure geglüht, so ist sie nach dem Glühen eben so vollkommen unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, wie die in der Natur als Rutil vorkommende Titansäure. Ist sie dann nicht ganz rein, und will man mit Genauigkeit die Menge der fremden Beimengungen bestimmen, so mufs man sie im geschlämmten Zustande in einem gröfseren Platintiegel mit der drei- bis vierfachen Menge an kohlensaurem Kali oder Natron zusammen mengen und damit glühen. Das Glühen mufs vorsichtig und allmählig geschehen, weil sonst bei zu schnel-

ler und starker Erhitzung die Titansäure die Kohlensäure aus dem kohlensauren Alkali zu plötzlich austreiben würde, wobei durch Sprützen ein Verlust entstehen könnte. Man hat beim Zusammenschmelzen der Titansäure mit den kohlensauren Alkalien dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, wie beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure oder der kieselsauren Verbindungen mit kohlensauren Alkalien. Da diese weiter unten umständlich beschrieben werden sollen, so ist es nicht nöthig, sie hier anzuführen. Das erhaltene titansaure Alkali ist in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löslich; bei der Auflösung mufs man die Anwendung der Wärme vermeiden. In dieser Auflösung bestimmt man nun die Titansäure und die übrigen Substanzen, die mit ihr verbunden waren.

Man kann auch die geglühte Titansäure, um sie in Säuren auflöslich zu machen, mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit eben so viel Wasser verdünnt worden ist, erhitzen, und nach der Auflösung dieselbe mit Wasser verdünnen. Auf dieselbe Weise kann der Rutil, so wie überhaupt alle in Säuren unlöslichen Verbindungen der Titansäure, aufgelöst werden.

Trennung der Titansäure von den Oxyden des Zinnes, des Goldes, des Platins, des Osmiums, des Iridiums, des Palladiums, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Da die Titansäure aus sauren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so kann man sie hierdurch von allen diesen Metalloxyden trennen, da diese sich aus der sauren Auflösung durch dieses Gas als Schwefelmetalle fällen lassen.

Trennung der Titansäure von den Oxyden des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Von den Oxyden, welche aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle niedergeschlagen wer-

den, wie die Oxyde des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans, kann die Titansäure durch folgende Methode getrennt werden: Man setzt zu der Auflösung, welche gewöhnlich nur sauer sein kann, eine Auflösung von Weinsteinsäure, durch deren Zusatz nicht nur die Titansäure, sondern auch fast alle Oxyde, die mit dieser in der Flüssigkeit enthalten sein können, unfällbar durch Ammoniak werden. Darauf übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, wodurch kein Niederschlag entsteht, wenn die gehörige Menge von Weinsteinsäure angewandt worden ist. Zu dieser ammoniakalischen Auflösung setzt man Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches die Titansäure nicht fällt, hingegen die andern Oxyde als Schwefelmetalle niederschlägt. Man filtrirt diese und süfst sie mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Um aus diesen Schwefelmetallen zu bestimmen, wie grofs die Menge des Oxyds in der Auflösung gewesen sei, behandelt man sie auf die Weise, wie es früher schon angegeben worden ist.

Schwieriger ist es nun, die Menge der Titansäure in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit zu bestimmen. Ist aufser der Titansäure kein feuerbeständiger Bestandtheil darin enthalten, so braucht man nicht erst das überschüssig zugesetzte Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch eine Säure zu zerstören, sondern man dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockene Masse beim Zutritt der Luft so lange in einem tarirten Platintiegel, oder in einer kleinen tarirten Platinschale, bis alle flüchtigen Bestandtheile sind verjagt worden und die Kohle der Weinsteinsäure vollständig verbrannt ist. Es bleibt dann nur die Titansäure zurück, deren Gewicht man bestimmt. Es hält indessen oft etwas schwer, die Kohle in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge gänzlich zu verbrennen; es geschieht aber leicht und vollständig, wenn man den tarirten Platintiegel in die Muffel eines kleinen

erhitzten Probierofens stellt. Enthält die angewandte Weinsteinsäure Kalkerde, was häufig der Fall zu sein pflegt bei der, welche man aus chemischen Fabriken bekommt, so ist die ganze Menge derselben in der Titansäure enthalten, deren Gewicht dadurch natürlich sehr vermehrt wird. In diesem Falle mufs man die erhaltene Titansäure in einem Platintiegel mit der dreifachen oder vierfachen Menge an trocknem kohlensauren Kali oder Natron zusammen mengen und schmelzen. Die geschmolzene Masse wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, worin sie sich vollkommen auflöst, wenn dabei die Anwendung von Wärme vermieden wird. Die Auflösung verdünnt man mit Wasser, und fällt die Titansäure daraus durch Ammoniak.

Auf diese Weise trennt man die Titansäure vorzüglich von den Oxyden des Eisens, mit welchen sie Verbindungen bildet, die in der Natur vorkommen. Da aber die Titansäure gewöhnlich mit Eisenoxyd und mit Eisenoxydul zusammen verbunden ist, so mufs die Analyse mit zwei verschiedenen Mengen der Verbindung angestellt werden. Man löst beide gewogene Mengen in geschlämmtem und getrocknetem Zustande in einem Glase, das mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, in starker Chlorwasserstoffsäure auf; die Verbindungen lösen sich hierin bis auf einen sehr geringen Rückstand, der aus unreiner Titansäure besteht, auf. Zu der einen Auflösung setzt man Natriumgoldchloridauflösung, um durch die Menge des gefällten Goldes die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyduls auf die Weise zu bestimmen, wie es S. 103. gezeigt worden ist. Man löst das gefällte und gewogene Gold darauf in schwachem Königswasser auf, wobei die unreine Titansäure ungelöst zurückbleibt; man glüht sie, bestimmt ihr Gewicht, und zieht es, als unwesentlich zur Verbindung gehörend, von der gewogenen Menge derselben ab. Zu der anderen Auflösung setzt man Schwefelwasserstoffwasser, um auf

die Art, wie es S. 98. gezeigt worden ist, die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen. Der erhaltene Schwefel wird auf einem gewogenen Filtrum gewogen und dann verbrannt, wobei die geringe Menge der unreinen Titansäure zurückbleibt, deren Gewicht man bestimmt, und sowohl von dem des erhaltenen Schwefels, als auch von dem der angewandten Verbindung abzieht. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Weinsteinsäure, und übersättigt sie mit Ammoniak; dann fällt man daraus durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Eisen als Schwefeleisen, und verwandelt dies auf die Weise, wie es S. 77. gezeigt worden ist, in Eisenoxyd, woraus man die Menge des Eisens berechnet, die in der Substanz enthalten ist. Mit der auf diese Weise gefundenen Menge des Eisens mufs die übereinstimmen, welche in dem berechneten Eisenoxydul und Eisenoxyd enthalten ist. In der vom Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit kann man die Titansäure bestimmen.

Mosander (Poggendorff's Annalen, Bd. XIX. S. 211.) hat nach einer anderen Methode die Verbindungen der Titansäure mit den Oxyden des Eisens analysirt. Eine gewogene Menge der fein geschlämmten und getrockneten Verbindung wurde in einer Porcellanröhre in einem Strome von über Chlorcalcium getrocknetem reinen Wasserstoffgase so lange geglüht, als noch Wasser durch Reduction der Oxyde des Eisens gebildet wurde, was leicht in einer der Porcellanröhre angesetzten Glasröhre gesehen werden konnte, in welcher sich die dem Wasserstoffgase folgenden Wasserdämpfe niederschlugen. Das Glühen wurde eine halbe Stunde länger fortgesetzt, als schon kein Wasser mehr bemerkt wurde. Zu diesem Versuch waren 2½ bis 3 Stunden erforderlich. Die Verbindung wurde in einer Porcellankapsel in die Porcellanröhre gebracht; denn wendet man dazu Platinblech an, so verbindet sich eine kleine Menge des reducirten Eisens mit dem Platin. Der Gewichtsverlust der Verbin-

dung zeigte die Menge des fortgegangenen Sauerstoffs. Der Rückstand, welcher im Wasserstoffgase erkaltet war, war etwas zusammengesintert. Nach dem Wägen wurde er mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch sich das Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auflöst. Die letzten Theile des Eisens mufsten indessen durch eine stärkere Chlorwasserstoffsäure bei Digestion in der Wärme ausgezogen werden, weil die Gegenwart der Titansäure den Zutritt der Säure zu dem Eisen erschwerte. Die Titansäure blieb ungelöst.

Aus der Lösung des Eisens in Chlorwasserstoffsäure wurde dasselbe auf die bekannte Weise bestimmt. Waren in der Verbindung, aufser den Oxyden des Eisens und der Titansäure, noch andere Bestandtheile, so werden diese von den Eisenoxyden nach bekannten Methoden geschieden. — Wurde die Lösung, aus welcher Eisenoxyd gefällt worden war, zur Trocknifs abgedunstet und die trockene Masse geglüht, so wurde manchmal eine geringe Menge eines in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Rückstandes erhalten, welcher aus Titansäure, gemengt mit etwas Kieselsäure, bestand.

Die von der Chlorwasserstoffsäure ungelöste Titansäure war nie vollkommen rein; sie hatte ein mehr oder weniger bleigraues Ansehen. Nach dem Trocknen an offner Luft geglüht, wurde sie mehr oder weniger rostgelb, und verlor dabei ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent ihres Gewichtes. Die graue Farbe rührte daher von einer kleinen Menge Kohle her.

Die Titansäure wurde darauf durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt worden war, gelöst. Die Schwefelsäure hinterliefs bisweilen eine geringe Menge von Kieselsäure ungelöst.

Die saure Auflösung wurde zur Verjagung des gröfseren Theils der überschüssigen Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, und die Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch

geringe Mengen von Schwefelzinn gefällt wurden. — Zu der Auflösung wurde darauf Weinsteinsäure hinzugefügt; sie wurde nun mit Ammoniak übersättigt, und durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak geringe Spuren von Schwefeleisen, und bisweilen von Schwefelmangan gefällt.

Nach Berthier kann man die Titansäure von den Oxyden des Eisens, so wie auch von denen des Mangans, des Zinks, des Kobalts, des Nickels und des Urans, auf die Weise trennen, wie nach ihm die Zirconerde von den Oxyden des Eisens geschieden wird (S. 86.).

Trennung der Titansäure von der Zirconerde. — Die gröfsten Schwierigkeiten vereinigen sich bei der Trennung der Titansäure von den Substanzen, die nicht durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden können, hingegen durch Ammoniak sich vollständig, wie die Titansäure, fällen lassen. Mit manchen von diesen Substanzen, namentlich mit der Zirconerde, kommt die Titansäure oft in der Natur verbunden vor, doch ist bis jetzt keine Methode bekannt, beide quantitativ von einander zu trennen, da sie so viele gemeinschaftliche Eigenschaften besitzen.

Trennung der Titansäure von den Ceroxyden und der Yttererde. — Von den Ceroxyden und der Yttererde, mit welchen zusammen sich die Titansäure in manchen in der Natur vorkommenden Verbindungen findet, ist dieselbe ebenfalls schwer zu trennen. Man kann die Trennung von beiden nur dadurch bewirken, dafs man die Auflösung in Schwefelsäure, mit Wasser verdünnt, längere Zeit kocht, wodurch die Titansäure gefällt wird. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man die Ceroxyde und die Yttererde auf die Weise, wie es oben, S. 58. und 59., angegeben worden ist. — Die Trennung kann nicht füglich durch kohlensaures Ammoniak geschehen, weil hierin die Titansäure nicht ganz unlöslich ist.

Tren-

Trennung der Titansäure von der Beryllerde und Thonerde. — Auf eine ähnliche Weise geschieht die Trennung der Titansäure von der Beryllerde und der Thonerde; sie kann nicht durch reine Kalilösung bewirkt werden, weil die Titansäure nicht unauflöslich darin ist.

Trennung der Titansäure von der Talkerde. — Von der Talkerde kann man die Titansäure durch Ammoniak trennen, wenn man vorher so viel Chlorwasserstoff-Ammoniak zu der Auflösung setzt, dafs die Talkerde durch Ammoniak nicht gefällt wird.

Trennung der Titansäure von der Kalkerde. — Von der Kalkerde, mit welcher die Titansäure zusammen in dem Mineral, das man Sphen oder Titanit nennt, vorkommt, trennt man die Titansäure sehr gut durch Ammoniak. Die gefällte Titansäure mufs beim Filtriren so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt werden, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird.

Trennung der Titansäure von der Strontianerde und der Baryterde. — Von diesen Erden trennt man die Titansäure durch Schwefelsäure, wodurch dieselben gefällt werden.

Trennung der Titansäure von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man die Titansäure durch Ammoniak.

Ist die Titansäure mit feuerbeständigen Basen verbunden, so sind diese Verbindungen, selbst nachdem sie geglüht worden sind, in Chlorwasserstoffsäure auflöslich. Dies ist z. B. der Fall bei den in der Natur vorkommenden Verbindungen der Titansäure mit Eisenoxydul, Eisenoxyd und Kalkerde. Auch die künstlich bereiteten Verbindungen der Titansäure mit Kali und Natron lösen sich, wenn sie nicht zu wenig Alkali und zu viel Titansäure enthalten, noch nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure auf. Sollen die in der Natur vorkommenden

titansauren Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, so müssen sie fein geschlämmt und darauf bei sehr gelinder Wärme getrocknet werden; dann wägt man sie und übergiefst sie mit starker Chlorwasserstoffsäure in einem Glase, das mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Sie lösen sich hierin zwar sehr langsam, aber doch vollständig auf. Gewöhnlich bleibt eine geringe Quantität unreiner Titansäure ungelöst zurück, deren Menge bestimmt wird. Eine sehr mäfsige Erwärmung bewirkt wohl, dafs diese titansauren Verbindungen sich schneller in der Chlorwasserstoffsäure auflösen, doch mufs man dabei äufserst vorsichtig sein, weil eine etwas stärkere Erwärmung die aufgelöste Titansäure als einen unlöslichen Niederschlag wieder fällen würde.

Leichter können die in Chlorwasserstoffsäure schwerlöslichen Verbindungen durch Schmelzen im fein gepulverten Zustande mit kohlensaurem Kali oder Natron, und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Chlorwasserstoffsäure, oder durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure, auf die Art, wie es oben angeführt wurde, auflöslich gemacht werden.

XXXIV. Antimon.

Bestimmung des Antimons und der Antimonoxyde. — Das Antimon kann man aus seinen Auflösungen, es mag in denselben als Oxyd, als antimonichte Säure, oder als Antimonsäure enthalten sein, nur dadurch vollständig niederschlagen, dafs man durch die saure verdünnte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Es wird dadurch Schwefelantimon von oranienrother Farbe gefällt. Wenn Antimonoxyd in der Auflösung gewesen ist, so bekommt man einen mehr ziegelrothen Niederschlag; wenn antimonichte Säure oder Antimonsäure vorhanden war, so geht die Farbe dessel-

ben in's Gelbe über; doch hängt auch oft von der stärkeren oder geringeren Verdünnung der Flüssigkeit die Verschiedenheit der Farbe ab, so dafs unter gewissen Umständen ein Niederschlag von Schwefelantimon, der aus einer Auflösung von Antimonsäure gefällt worden ist, ganz roth aussehen kann, was besonders der Fall ist, wenn die Auflösung der Antimonsäure nur durch organische Säuren, nicht durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt worden ist, und diese ganz darin fehlt, in welchem Falle auch das Antimon schwierig vollständig durch Schwefelwasserstoffgas abgeschieden wird, und schwer durch reines Wasser auszusüfsen ist.

Man hat angegeben, dafs Antimon aus Auflösungen, welche Chlorwasserstoffsäure enthalten, vermittelst Schwefelwasserstoffgas nicht als reines Schwefelantimon gefällt würde, sondern dafs dasselbe immer noch Chlorantimon enthielte, selbst wenn so lange Schwefelwasserstoffgas durch die Auflösungen geleitet würde, bis dasselbe stark vorwalte. Diese Thatsache ist indessen nicht richtig, wenn das erhaltene Schwefelantimon gut ausgesüfst worden ist, was nur dann schwierig ist, wenn die Menge desselben aufserordentlich bedeutend ist.

Da die meisten concentrirten sauren Auflösungen des Antimons bei der Verdünnung mit Wasser zersetzt werden und einen weifsen Niederschlag bilden, so ist es gut, vor der Verdünnung derselben mit Wasser reine Weinsteinsäure in gehöriger Menge hinzuzusetzen. Wenn dies geschehen ist, kann man jede Antimonauflösung mit so vielem Wasser verdünnen, wie man will, ohne dafs sie dadurch milchicht wird. Es ist rathsam, so viel wie möglich dies zu beobachten, denn es ist immer besser, Schwefelwasserstoffgas durch eine klare, als durch eine milchichte Flüssigkeit zu leiten, da oft, bei nicht gehöriger Vorsicht, etwas von dem Niederschlage, besonders wenn er schwer ist, der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases entgehen kann.

Hat man so lange Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung strömen lassen, dafs diese ganz damit gesättigt ist und stark danach riecht, so läfst man die Flüssigkeit bei höchst gelinder Wärme so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist. Diese Vorsicht ist durchaus nöthig, weil in der mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Flüssigkeit nicht ganz unbedeutende Spuren von Schwefelantimon aufgelöst bleiben, die sich vollständig fällen, wenn kein freier Schwefelwasserstoff mehr in der Auflösung enthalten ist. Dies ist besonders der Fall, wenn in der Auflösung antimonichte Säure oder Antimonsäure, weniger wenn darin Antimonoxyd enthalten war. Das Schwefelantimon filtrirt man darauf auf einem genau gewogenen Filtrum, süfst es mit reinem Wasser aus, und trocknet es bei äufserst gelinder Wärme so lange, bis es nichts mehr am Gewicht verliert; alsdann wird es gewogen.

Nur in sehr wenigen Fällen ist es rathsam, aus dem Gewichte des Schwefelantimons den Gehalt an Antimon zu berechnen. Es kann dies nur in den Fällen statt finden, wenn man mit Bestimmtheit weifs, dafs in der Auflösung das Antimon als Oxyd vorhanden war. Dies ist der Fall, wenn Antimonoxyd, oder Schwefelantimonverbindungen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden sind. Aber auch dann ist in dem Schwefelantimon schon eine gewisse Menge überschüssigen Schwefels vorhanden, der sich aus der Auflösung, durch Zersetzung des darin aufgelösten freien Schwefelwasserstoffs an der Luft, abgeschieden hat, so dafs auch in diesem Falle die Bestimmung des Antimons als Schwefelantimon unsicher wird. Bei Auflösungen in Königswasser hat man immer Mengungen von mehreren Oxydationsstufen des Antimons, und bei Gegenwart der Weinsteinsäure fällt man aus den Auflösungen der antimonichten Säure ein Schwefelantimon, dafs nicht dieser Oxydationsstufe, sondern der Antimonsäure entspricht.

Will man indessen aus dem Gewichte eines getrockneten Schwefelantimons, das aus einer Antimonoxydauflösung niedergeschlagen worden ist, die Menge des Antimons oder des Antimonoxyds berechnen, so mufs man nie versäumen, eine kleine Quantität davon in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen. Löst es sich darin, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas vollständig auf, so kann man wohl sicher sein, dafs das Schwefelantimon dem Antimonoxyd entspricht; bleibt indessen bei der Auflösung Schwefel ungelöst, so mufs man untersuchen, wie viel Antimon in einer gewogenen Quantität des Schwefelantimons enthalten ist, und daraus den ganzen Gehalt an Antimon bestimmen. Dies mufs immer geschehen, wenn das Antimon auf einer höhern Oxydationsstufe in der Auflösung enthalten war, aus welcher es durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden ist.

Um das erhaltene Schwefelantimon auf seinen Gehalt an Antimon zu untersuchen, kann man auf zweierlei Weise verfahren. Die eine Methode ist folgende: Man schüttet, wenn das getrocknete Schwefelantimon genau mit dem Filtrum gewogen ist, die gröfsere Quantität davon, oder so viel, als sich ohne Reiben des Filtrums davon trennen läfst, in einen Kolben, und wägt das Filtrum mit dem noch daran hängenden Schwefelantimon, um genau die Menge von Schwefelantimon zu erfahren, welche zum Versuche angewandt wird. In den Kolben tröpfelt man nach und nach mit der gröfsten Behutsamkeit rauchende Salpetersäure, und vermeidet jedes Sprützen, das durch die sehr heftige Einwirkung derselben entstehen kann. Man giefst darauf mehr Salpetersäure hinein, und fügt dann so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, dafs das Antimon vollständig aufgelöst wird. Wendet man statt der rauchenden Salpetersäure schwächere Salpetersäure, oder nicht sehr starkes Königswasser an, so kann dadurch aus dem sehr fein zertheilten Schwefelantimon eine geringe Spur von Schwefelwasserstoffgas ent-

wickelt werden, was sorgfältig zu vermeiden ist. Um das Schwefelantimon zu oxydiren, kann man indessen auch eine schwächere Salpetersäure anwenden; man mufs diese nur vorher beinahe bis zum Kochen erhitzt haben, wenn man sie auf das Schwefelantimon giefst; es wird sogleich oder später ebenfalls Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, um das oxydirte Antimon vollständig aufzulösen.

Man läfst nun das Königswasser so lange mit dem Schwefelantimon digeriren, bis entweder nur etwas gelber Schwefel ungelöst zurückgeblieben, oder bis auch dieser aufgelöst worden ist. Gewöhnlich oxydirt sich aller Schwefel vollständig, wenn man starke, rauchende Salpetersäure angewandt hat; wenn Schwefel zurückbleibt, so ist doch die Menge desselben gewöhnlich nur gering. Man setzt zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Weinsteinsäure und verdünnt sie mit Wasser; darauf filtrirt man den etwa zurückgebliebenen Schwefel auf einem sehr kleinen gewogenen Filtrum ab, trocknet ihn sorgfältig bei äufserst gelinder Wärme, und bestimmt sein Gewicht. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, so lange noch ein Niederschlag entsteht; dann erwärmt man das Ganze sehr mäfsig, damit der Niederschlag der schwefelsauren Baryterde sich gut absetze. Dieser wird filtrirt und ausgesüfst. Das Aussüfsen der schwefelsauren Baryterde erfordert in diesem Falle, wegen Anwesenheit von Salpetersäure, viel Zeit; es ist gut, dazu heifses Wasser anzuwenden. Nach dem Trocknen glüht man dieselbe, bestimmt das Gewicht derselben, und berechnet daraus die in ihr enthaltene Menge von Schwefel. Wenn bei der Behandlung des Schwefelantimons mit Königswasser Schwefel ungelöst zurückgeblieben ist, so rechnet man die Menge desselben zu der hinzu, die in der schwefelsauren Baryterde enthalten ist. Dann zieht man die Menge des Schwefels von der des angewandten Schwefelantimons ab, und erfährt dadurch die im Schwefelantimon enthaltene Quan-

tität Antimon. — War die Menge der Weinsteinsäure sehr bedeutend, welche zu der Antimonauflösung gesetzt wurde, so enthält die gefällte schwefelsaure Baryterde eine kleine Menge von weinsteinsaurer Baryterde, welche durch's sorgfältigste Auswaschen nicht von ihr getrennt werden kann. Durch's Glühen verwandelt sie sich in kohlensaure Baryterde. Bei genauen Analysen mufs daher nach dem Glühen und Wägen der schwefelsauren Baryterde, wenn die Menge derselben nur einigermafsen bedeutend ist, dieselbe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt werden. Man filtrirt die Auflösung, und fällt aus ihr vermittelst einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure die aufgelöste Baryterde als schwefelsaure Baryterde, deren Gewicht man bestimmt. Man berechnet aus demselben die entsprechende Menge von kohlensaurer Baryterde, und zieht das Gewicht derselben von dem der früher erhaltenen schwefelsauren Baryterde ab.

Die andere Methode, um aus dem Schwefelantimon den Gehalt an Antimon zu bestimmen, besteht darin, dafs man eine gewogene Quantität von Schwefelantimon in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, wodurch man regulinisches Antimon erhält, dessen Gewicht man bestimmt. Man bedient sich hierzu eines eben solchen Apparats, wie bei der Reduction des Kobaltoxyds gebraucht wird, und wie er oben, S. 116., abgebildet ist. Wenn das erhaltene Schwefelantimon auf einem gewogenen Filtrum getrocknet und gewogen worden ist, nimmt man die gröfsere Quantität davon, und legt sie in den genau gewogenen Apparat, der aus einer Glaskugel besteht, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind. Man sucht alles in die Kugel zu bringen, und reinigt mit der Fahne einer Feder die Glasröhren zu beiden Seiten der Kugel; alsdann wägt man den Apparat, und erfährt dadurch die Menge des Schwefelantimons, die zum Versuche angewandt wird. Man leitet nun trocknes Wasserstoffgas durch den Apparat, und erhitzt, wenn dieser

ganz damit angefüllt ist, die Kugel mit dem Schwefelantimon sehr allmählig. Ist das Schwefelantimon so zusammengesetzt, dafs es dem Antimonoxyd entspricht, so verwandelt sich aller Schwefel in Schwefelwasserstoffgas, und Antimon bleibt zurück; ist es aber eine höhere Schwefelungsstufe des Antimons, oder ist es eine Mengung von mehreren Schwefelungsstufen, so bleibt gleichfalls metallisches Antimon zurück, es sublimirt aber zuerst Schwefel, und darauf bildet sich Schwefelwasserstoffgas. Der Schwefel setzt sich zuerst in dem obern Theil der Kugel ab, er wird aber durch die fortgesetzte Hitze und durch den Strom des Wasserstoffgases immer weiter nach dem Ende der Glasröhre getrieben, welche der Entbindungsflasche am entferntesten ist. Durch eine kleine Spirituslampe treibt man den Schwefel, so wie er sich sublimirt, aus der Röhre, und wenn kein neuer Schwefel und keine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas mehr bemerkt wird, läfst man das Ganze erkalten, während das Wasserstoffgas noch fortwährend entwickelt wird. Nach dem vollständigen Erkalten nimmt man den Apparat aus einander und wägt ihn. Der Gewichtsverlust, den man findet, besteht in Schwefel; das Zurückbleibende ist Antimon.

Diese Methode giebt nur bei gehöriger Vorsicht ein genaues Resultat. Es ist nicht zu vermeiden, dafs ein kleiner Theil des Antimons sublimirt, der sich theils an die obere Fläche der Kugel ansetzt, theils auch, wenn die Hitze während der Operation sehr stark ist, bis in die Röhre fortgeht; wird dagegen eine schwächere Hitze angewandt, so wird aus dem Schwefelantimon nicht vollständig aller Schwefel ausgetrieben. Von dem Antimon wird ein aufserordentlich geringer Theil von dem Wasserstoffgase wirklich fortgeführt, weshalb dieses zuletzt auch mit einer Flamme brennt, die einen fast unmerklichen Antimonrauch ausstöfst, und an der Mündung der Röhre, wo das Gas entzündet wird, eine höchst geringe

Spur von Antimonoxyd absetzt. Aus diesem Grunde erhält man bei den meisten Analysen etwas weniger Antimon und mehr Schwefel, als man eigentlich erhalten sollte, da aus dem Gewichtsverluste die Menge des Schwefels bestimmt wird; es beträgt indessen die Menge Antimon, die auf diese Weise verloren geht, gewöhnlich bei gehöriger Vorsicht nur $\frac{1}{4}$ Procent, bei minderer Vorsicht kann dieselbe indessen ein halbes bis ganzes Procent ausmachen. — Je langsamer man das Schwefelantimon im Anfange erhitzt, um so weniger verflüchtigt sich von dem Antimon. Zuletzt nur mufs man auf kurze Zeit eine stärkere Hitze geben. Das reducirte Antimon fliefst dabei nicht zu einem einzigen Korne zusammen, sondern bildet mehrere kleine metallische Körner. Hat man während des Strömens des Wasserstoffgases das Schwefelantimon sehr lange Zeit gelinde erhitzt, so erhält man das reducirte Antimon mit Krystallflächen, die demselben durch ihren Glanz eine schwärzere Farbe geben, als das durch eine stärkere Hitze reducirte Antimon besitzt.

Jede höhere Schwefelungsstufe des Antimons könnte man zwar durch Erhitzen beim Ausschlufs der Luft in die niedrigste Schwefelungsstufe verwandeln, und hieraus den Gehalt an Antimon berechnen, doch giebt dies kein genaues Resultat, theils weil die niedrigste Schwefelungsstufe des Antimons selbst nicht ganz feuerbeständig ist, theils weil durch die atmosphärische Luft in der kleinen Retorte, oder in dem Kolben, worin der Versuch geschehen müfste, etwas Antimonoxyd würde erzeugt werden, welches mit dem sublimirten Schwefel im Halse der Retorte eine Verbindung von Schwefelantimon und Antimonoxyd bilden würde. Dies läfst sich indessen vermeiden, wenn die Erhitzung in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas bewerkstelligt wird.

T r e n n u n g d e s A n t i m o n s v o n a n d e r n M e t a l l e n. — Was die Trennung des Antimons von andern

Metallen betrifft, so bedient man sich dazu bei regulinischen Antimonverbindungen oft der Salpetersäure, welche das Antimon oxydirt und das Oxyd unaufgelöst zurückläfst, während die Oxyde der andern Metalle in der Salpetersäure aufgelöst werden. Man erhält indessen bei der Scheidung der Antimonverbindungen durch Salpetersäure kein so genaues Resultat, wie beim Gebrauch derselben Säure zur Trennung des Zinnes von andern Metallen. Das Antimonoxyd ist in Salpetersäure nicht so unlöslich, wie das Zinnoxyd, weshalb die vom Antimonoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, aufser den aufgelösten Oxyden, nicht unbeträchtliche Spuren von Antimonoxyd enthält. Für einen technischen Zweck zwar würde die Analyse der Antimonverbindungen vermittelst Salpetersäure ein hinreichend genaues Resultat geben; aber bei einer wissenschaftlichen Untersuchung der metallischen Verbindungen, welche Antimon enthalten, darf diese Methode nicht angewendet werden. Die beste Methode, dasselbe von andern Metallen zu trennen, ist, die Verbindung in Königswasser aufzulösen, und das aufgelöste Antimon theils durch Schwefelwasserstoffgas, theils durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von den andern Metallen zu scheiden.

Trennung des Antimons vom Zinne. — Von den Metallen, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist, kann das Antimon, oder von den Oxyden dieser Metalle können die Oxyde des Antimons durch Methoden, die weiter unten werden angeführt werden, getrennt werden, ausgenommen vom Zinn oder von den Zinnoxyden; denn Zinn und Antimon, so wie Zinnoxyd und Antimonoxyd, verhalten sich gegen Reagentien, welche beide auflösen oder fällen, sehr ähnlich.

Die Trennung und quantitative Bestimmung derselben geschieht, nach Gay-Lussac (*Annales de Chimie et de Physique, T. XLVI. p.* 222.), auf folgende Weise: Sind beide Metalle in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-

säure enthalten, und ist das Gewicht beider bekannt, so wird in die Auflösung, nachdem zu derselben ein Ueberschuſs von Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist, wenn sie denselben nicht schon enthielt, ein Blech von reinem Zinn gesetzt, welches das Antimon als ein schwarzes Pulver niederschlägt. Die Fällung geschieht nicht vollständig in der Kälte, oder würde wenigstens sehr viel Zeit erfordern; wenn indessen das Ganze sehr gelinde auf der Kapelle erhitzt wird, so geschieht sie vollständig, wenn man Sorge trägt, in der Flüssigkeit einen Ueberschuſs von Säure zu erhalten. Das Antimon wird darauf auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, ausgewaschen, und bei gelinder Hitze so lange getrocknet, bis das Gewicht desselben bestimmt werden kann. Die Menge des Zinnes findet man durch den Verlust.

Hat man eine Legirung von Zinn und Antimon zu untersuchen, so löst man dieselbe, nachdem ihr Gewicht bestimmt worden ist, in Chlorwasserstoffsäure auf, zu welcher man nach und nach kleine Mengen von Salpetersäure setzt. Sind beide Metalle in einer Auflösung enthalten, und kennt man nicht die Menge beider Metalle zusammengenommen, so kann man aus einem bestimmten Theile der Auflösung beide Metalle gemeinschaftlich durch Zink fällen, und in einem andern die Menge des Antimons durch Zinn bestimmen.

Trennung des Antimons vom Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismuth, Blei, Cadmium, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan; ferner vom Golde und Platin. — Die Oxyde, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, können gröſstentheils von dem Antimon durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt werden, da alle Schwefelungsstufen des Antimons hierin auflöslich sind. Auf dieselbe Weise können auch die Metalloxyde, welche nur aus neutralen oder alkalischen Auflösungen sich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefel-

metalle niederschlagen lassen, von den Oxyden des Antimons geschieden werden. Das Verfahren dabei ist folgendes: Die oxydirte oder die metallische Verbindung wird in einem kleinen Kolben durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; ist sie hierin nicht ganz löslich, wie dies fast immer der Fall ist, so wendet man statt derselben Königswasser an. Die concentrirte Auflösung wird im Kolben mit Ammoniak übersättigt, wodurch fast immer ein sehr starker Niederschlag entsteht, indem fast Alles gefällt wird. Man fügt darauf eine hinlängliche Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, und verkorkt den Kolben. Gewöhnlich entsteht dadurch in der Kälte eine voluminöse schwarzbraune Fällung, weil auch zuerst ein sehr grofser Theil des gebildeten Schwefelantimons mit den andern unlöslichen Schwefelmetallen sich ausscheidet; aber durch Digestion bei gelinder Wärme wird der Niederschlag immer weniger voluminös und schwarz gefärbt.

Je mehr das Schwefelwasserstoff-Ammoniak freien Schwefel enthält, um so besser geschieht die Trennung, da in diesem Falle das Schwefelantimon weit leichter aufgelöst wird. Es ist daher gut, in dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak eine kleine Menge von gepulvertem Schwefel aufzulösen. Wenn kein Mangan, oder Zink, oder Cadmium vorhanden, und der Niederschlag ganz schwarz geworden ist, kann man das Ganze vollständig erkalten lassen und dann filtriren; vorher wird aber noch Wasser hinzugesetzt. Das Filtriren und Aussüfsen mufs ohne Unterbrechung hinter einander geschehen; auch darf man zum Aussüfsen kein reines, sondern nur mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gemischtes Wasser nehmen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält alles Antimon als Schwefelantimon aufgelöst; man fällt es daraus durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, oder durch Essigsäure, womit man vorsichtig die Auflösung schwach sauer macht.

Das so erhaltene Schwefelantimon ist gemengt mit

Schwefel, der bei Zersetzung des überschüssigen Schwefelwasserstoff-Ammoniaks sich ausgeschieden hat. Man läfst die Flüssigkeit über dem Niederschlage bei höchst gelinder Wärme so lange stehen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; dann filtrirt man das Schwefelantimon auf einem gewogenen Filtrum und trocknet es. Nach dem Trocknen wird es gewogen, und nach einer der Methoden, die oben angegeben worden sind, analysirt. — Die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällten Schwefelmetalle werden mit Salpetersäure, oder mit Königswasser behandelt und nach den Methoden von einander getrennt, die früher angegeben worden sind.

Es ist hierbei zu bemerken, dafs es durchaus nothwendig ist, die zu analysirende Verbindung, vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, in Säuren aufzulösen, und die Auflösung mit Ammoniak zu übersättigen; dies ist auch dann nöthig, wenn die Verbindung oxydirt ist. Selbst wenn die Substanz sehr fein gepulvert ist, darf man sie nicht unmittelbar mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak übergiefsen, weil ganz trockne Oxyde sehr unvollständig dadurch in Schwefelmetalle umgeändert werden.

Die Metalle, welche auf diese Weise vom Antimon getrennt werden können, sind: Mangan, Eisen, Zink, Kobalt, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber und Quecksilber. Wenn Quecksilber mit dem Antimon verbunden war, mufs man nach dem Zusatze von Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Ganze vollständig erkalten und längere Zeit stehen lassen, ehe man es filtriren kann. Was hier im Allgemeinen von den Metallen gesagt ist, gilt auch von den Oxyden derselben. Gold und Platin hingegen können nicht auf diese Weise vom Antimon getrennt werden, da ihre Schwefelmetalle, wie das Schwefelantimon, in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind.

Eine andere Methode, metallisches Antimon von den

meisten andern Metallen zu trennen, ist folgende: Man leitet über eine gewogene Quantität der Metalllegirung Chlor, indem man sich dazu eines solchen Apparats bedient, wie S. 183. abgebildet ist. Läfst die Legirung sich pulvern, so wendet man sie im gepulverten Zustand an. Ist dies nicht der Fall, so nimmt man die Stücke der Legirung so klein als man sie erhalten kann. Die Glaskugel *e*, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, wird zuerst leer, und dann mit der zu untersuchenden Legirung gewogen; hierauf biegt man die eine Glasröhre rechtwinklicht, stellt den Apparat zusammen, und leitet die rechtwinklicht gebogene Glasröhre in die Flasche *k*. Diese ist bis zur Hälfte, oder bis zum dritten Theile ihres Volumens mit einer schwachen Auflösung von Weinsteinsäure, zu welcher man Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, angefüllt. Die Glasröhre steht einige Linien tief unter der Oberfläche der Flüssigkeit. Wenn der Apparat mit Chlorgas angefüllt ist, erwärmt man sehr vorsichtig die Glaskugel. Die Metalle verwandeln sich dadurch in Chlormetalle, von denen das flüchtige Chlorantimon überdestillirt und durch die Flüssigkeit in der Vorlage zersetzt wird. Die Weinsteinsäure und die Chlorwasserstoffsäure verhindern, sobald sie beide in hinreichender Menge vorhanden sind, das Milchichtwerden der Flüssigkeit. Wenn sich nichts Flüchtiges mehr entwickelt, läfst man die Kugel erkalten.

Bei Untersuchungen dieser Art tritt ein Umstand ein, der oft die Analyse sehr ungenau macht. In der Kälte werden die meisten Legirungen des Antimons nicht besonders angegriffen. Wenn man indessen die Verbindung anfängt zu erwärmen, so absorbirt sie mit einem Male so viel Chlorgas, dafs sie zu glühen anfängt, und die Flüssigkeit der Vorlage sehr leicht in die Kugel *e* steigen kann. Es ist daher nothwendig, dafs, wenn man anfangen will die Legirung zu erhitzen, man vorher die Röhre aus der Flüssigkeit zieht, so dafs die Mündung

derselben einige Linien von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt ist. So wie man an einem Stücke der Legirung die Feuererscheinung bemerkt, hört man sogleich auf zu erhitzen.

Man schneidet, nach dem Versuche, den gröfsten Theil der rechtwinklicht gebogenen Glasröhre ab, und spült diese vollständig mit Wasser aus, welches man noch in die Flasche *k* thut. Die hierin befindliche Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser, und fällt daraus durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon. Die in der Glaskugel befindlichen Chlormetalle wägt man, um die Menge derselben zu bestimmen. Man unterläfst dies jedoch, wenn Kupfer oder einige andere Metalle in der Legirung enthalten sind, deren Menge nicht aus dem Gewicht der erhaltenen Chlormetalle berechnet werden kann. Das Wägen geschieht entweder so, dafs man das Gewicht des Apparates bestimmt, nachdem ein Theil der gebogenen Glasröhre abgeschnitten ist, die Chlormetalle alsdann in Wasser auflöst, und den leeren Apparat wiederum wägt, oder auch auf die Weise, dafs man den abgeschnittenen Theil der Glasröhre, der gut ausgespült und getrocknet worden ist, gemeinschaftlich mit der Glaskugel wägt, wodurch sich das Gewicht der Chlormetalle ergiebt, da die Glaskugel schon vorher gewogen ist. Dies letztere Verfahren ist vorzüglich dann zu beobachten, wenn man Chlormetalle hat, die in Wasser und in Säuren unlöslich sind, wie z. B. Chlorsilber. Die Analyse der Chlormetalle geschieht nach Regeln, die im Vorhergehenden angegeben worden sind. Ist Chlorsilber mit andern Chlormetallen in der Glaskugel enthalten, so behandelt man sie mit Wasser und etwas Säure, wozu man am besten Chlorwasserstoffsäure nehmen kann; dann setzt man viel Wasser hinzu, erwärmt das Ganze, und filtrirt von dem ungelösten Chlorsilber, dessen Menge man bestimmt, die Flüssigkeit ab. Aus dieser fällt man nun nach den früher angeführten Methoden die übrigen Metalle,

und bestimmt ihr Gewicht. — Auf diese angeführte Weise kann das Antimon vom Kobalt, Nickel, Blei, Kupfer, Silber, Platin und Gold getrennt werden. Wenn Blei zugegen ist, darf die Kugel aber nicht zu stark erhitzt werden.

Es ist indessen diese Methode nicht so sehr zu empfehlen, wie die, nach welcher man das Antimon aus Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällt, oder es durch einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst. Die Anwendung dieser Methode ist aber, wie noch weiter unten wird angezeigt werden, ganz vorzüglich und allen übrigen vorzuziehen, wenn Schwefelantimon von andern Schwefelmetallen getrennt werden soll. Die metallischen Legirungen werden aber durch Chlor schwerer zersetzt, als die Schwefelmetalle, und dann findet bei der Analyse vieler Legirungen durch Chlor oft der Fall statt, dafs das zurückbleibende Chlormetall, wenn es schmelzbar ist, kleine Antheile der noch unzerlegten Legirung umhüllt, und sie gegen die Einwirkung des Chlorgases schützt, vorzüglich, wenn die Legirung nicht gepulvert werden kann.

Man hat versucht, das Antimon von manchen edlen Metallen, namentlich vom Silber, auf einer Kapelle in der Muffel eines Probierofens abzutreiben, wobei das Antimon sich zu Antimonoxyd oxydirt und als Rauch verflüchtigt, während das Silber zurückbleibt und gewogen wird. Indessen, wenn eine Legirung, die blofs aus Silber und Antimon besteht, auf diese Weise auf einer Kapelle von Knochenasche so lange in der Muffel geglüht wird, bis kein Antimonrauch mehr bemerkbar ist, so erhält man, nach von Bonsdorff (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXIV. S. 235.), einen Silberregulus, dessen Oberfläche matt und graulich ist, und der ungefähr noch ein Procent Antimon enthält, weshalb er sich auch nicht ganz vollständig in Salpetersäure auflöst. Wenn aber der erhaltene Regulus mit ungefähr dem Fünffachen seines

nes Gewichtes an reinem Blei noch einmal abgetrieben wird, bis das Blicken des Silbers sich zeigt, so ist der erhaltene Silberregulus frei von Antimon. — Auf ähnliche Weise würde man auch Antimon vom Golde trennen können.

Trennung des Antimons vom Uran, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Besser noch als vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak kann man in Auflösungen das Antimon von den Oxyden der genannten Metalle trennen, wenn man durch die saure, mit Weinsteinsäure versetzte und darauf mit Wasser verdünnte Auflösung vermittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon unter den Vorsichtsmaafsregeln fällt, die oben angegeben sind. Aus der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit kann man indessen, wegen der Gegenwart der Weinsteinsäure, die aufgelösten Oxyde nicht durch die Fällungsmittel niederschlagen, durch welche sie gewöhnlich gefällt werden; denn die Weinsteinsäure verhindert in den meisten Fällen, wenn sie in gehöriger Menge vorhanden ist, die Fällung der Oxyde durch Alkalien. Man mufs daher die Auflösung mit Ammoniak übersättigen, und durch Hinzusetzung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak die Oxyde als Schwefelmetalle fällen. Man löst diese auf, und bestimmt aus den Auflösungen die Quantität der Oxyde nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben worden sind.

Am schwersten ist es dann, das Nickeloxyd zu bestimmen, weil sich dies nicht gut durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelnickel fällen läfst. Man beobachtet dann entweder die Vorsichtsmaafsregeln, die oben, S. 129., bei der Fällung des Nickeloxyds als Schwefelnickel gegeben worden sind, oder besser noch, man läfst bei der Trennung des Antimons vom Nickel in der Auflösung, wie bei der Trennung der Antimonoxyde von den Erden und Alkalien, den Zusatz von Weinsteinsäure fort.

Die Trennung des Antimons von den genannten Oxyden, vermittelst Fällung durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung, ist der durch Auflösung des Schwefelantimons in Schwefelwasserstoff-Ammoniak vorzuziehen.

Trennung der Antimonoxyde von den Erden und Alkalien. — Trennt man durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon von Alkalien und Erden, so ist es gut, den Zusatz von Weinsteinsäure zur Auflösung wegzulassen, damit diese Säure nicht die Fällung der Erden durch Alkalien verhindere. In einer vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit, die Weinsteinsäure enthält, kann man daher nur die Baryterde gut bestimmen, weil diese durch Schwefelsäure vollkommen gefällt wird. Thonerde und Talkerde hingegen können durch Alkalien gar nicht daraus niedergeschlagen werden. Will man die Oxyde des Antimons von Alkalien und Erden trennen, so thut man daher besser, entweder so viel Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung zu setzen, dafs sie klar wird, oder gleich durch die verdünnte saure milchichte Auflösung Schwefelwasserstoffgas strömen zu lassen. Hat man die Auflösung durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure klar gemacht, so kann man, wenn der gröfste Theil des Antimons als Schwefelantimon gefällt worden ist, eine gehörige Menge von Wasser hinzufügen, um die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Schwefelantimon zu verhindern, und dann die Fällung durch Schwefelwasserstoffgas weiter fortsetzen.

Bestimmung der Oxyde des Antimons, wenn mehrere derselben zusammen vorkommen. — Sind in einer Flüssigkeit mehrere Oxyde des Antimons, deren Mengen bestimmt werden sollen, so ist die Analyse mit Schwierigkeiten verbunden, die kaum zu überwinden sind. Will man aus der Auflösung, nachdem sie sauer gemacht worden ist, alles Antimon durch Schwefelwasserstoffgas fällen, um aus den entstehenden Verbindungen des Schwefels mit Antimon Schlüsse auf die

Sauerstoffmengen der Oxyde zu machen, so kann dies nur dann geschehen, wenn in der Auflösung keine Weinsteinsäure enthalten ist. Bei Gegenwart dieser Säure wird z. B. aus einer Auflösung, die antimonichte Säure enthält, ein Schwefelantimon gefällt, das der Antimonsäure analog zusammengesetzt ist.

Es sind auch bis jetzt keine Methoden bekannt, die Quantitäten der verschiedenen Oxyde des Antimons mit Sicherheit zu bestimmen, wenn mehrere derselben in festen Verbindungen enthalten sind. — Ist Antimonsäure mit antimonichter Säure verbunden, so könnte man aus dem Volum von Sauerstoffgas, das durch die Antimonsäure beim Glühen entwickelt wird, auf die Quantität derselben schliefsen.

XXXV. Wolfram.

Bestimmung der Wolframsäure. — Wenn in einer Auflösung aufser Wolframsäure keine feuerbeständige Basen vorhanden sind, so braucht die Auflösung blofs bis zur Trocknifs abgedampft und die trockene Masse geglüht zu werden, um die Menge der Wolframsäure, da dieselbe ganz feuerbeständig ist, zu bestimmen. Die Wolframsäure bleibt nach dem Glühen von gelblicher Farbe zurück. Erscheint sie nach starkem Glühen beim Zutritt der Luft grünlich, so ist sie nicht vollkommen rein und enthält kleine Antheile anderer Substanzen. Durch's Glühen können Ammoniak und alle flüchtige Säuren, auch Schwefelsäure, von der Wolframsäure verjagt werden.

Es gelingt nicht, die Wolframsäure aus einer Auflösung, sie mag neutral oder alkalisch sein, auf die Weise zu scheiden, dafs man zu derselben einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff-Ammoniak setzt, worin das gebildete Schwefelwolfram sich auflöst. Versetzt man alsdann diese Auflösung mit einer verdünnten Säure, so wird

zwar ein grofser Theil des Wolframs als Schwefelwolfram mit gelbbräunlicher Farbe gefällt, aber es ist unmöglich, ungeachtet aller angewandten Vorsicht, alles Wolfram als solches aus der Flüssigkeit auszuscheiden. Das ausgeschiedene Schwefelwolfram verwandelt sich übrigens nach dem Trocknen durch's Glühen beim Zutritt der Luft sehr leicht in reine Wolframsäure.

Eben so wenig kann die Wolframsäure in ihren alkalischen Auflösungen vollständig durch eine starke Säure ausgeschieden werden. Sie scheidet sich zwar aus ihnen gröfstentheils als weifser Niederschlag, der beim Uebermaafse der hinzugesetzten Säure beim Erwärmen gelblich und schwer wird, aber selbst wenn die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft, wieder mit Wasser behandelt und mit angesäuertem Wasser ausgesüfst wird, kann nicht alle Wolframsäure vollkommen ausgeschieden werden.

T r e n n u n g d e r W o l f r a m s ä u r e u n d d e s W o l f r a m o x y d s v o n a n d e r n M e t a l l o x y d e n. — In gewissen Fällen ist die Bestimmung der Wolframsäure mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Ist die Verbindung der Wolframsäure oder des Wolframoxyds mit Metalloxyden in dem Zustande der Dichtigkeit, dafs sie durch Säuren nicht mit Leichtigkeit zersetzt werden kann, wie dies z. B. bei der in der Natur unter dem Namen Wolfram vorkommenden Verbindung der Fall ist, so schmilzt man sie im geschlämmten Zustande in einem Platintiegel mit dem Drei- bis Vierfachen ihres Gewichtes an kohlensaurem Kali oder Natron. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst, welches wolframsaures und überschüssig hinzugesetztes kohlensaures Alkali auflöst, und die Oxyde, welche mit der Wolframsäure verbunden waren, vollständig ungelöst zurückläfst, wenn diese in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali unlöslich sind. Nach dem Aussüfsen löst man dieselben in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, und bestimmt die Mengen derselben nach Methoden, die im Vorhergehenden angege-

ben sind. — Die Wolframsäure selbst kann unter solchen Umständen nur mit Genauigkeit durch den Verlust bestimmt werden, da sie nicht aus der Auflösung des wolframsauren Alkali's vollständig durch eine Säure oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelwolfram gefällt werden kann. War in der Verbindung, statt Wolframsäure, Wolframoxyd enthalten, so hat sich letzteres durch's Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zu Wolframsäure oxydirt.

Waren die Oxyde, mit welchen die Wolframsäure oder das Wolframoxyd verbunden war, nicht vollkommen unlöslich in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali, so werden die meisten derselben als Schwefelmetalle gefällt, wenn zu der alkalischen Auflösung der Wolframsäure Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt wird. Man filtrirt diese, süfst sie vollkommen mit Wasser aus, das mit etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt worden ist, und behandelt sie darauf, um sie in Oxyde zu verwandeln, nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich angegeben sind.

Statt des kohlensauren Alkali's kann man zur Zersetzung dieser Verbindung sich des zweifach schwefelsauren Kali's bedienen. Man mengt einen Theil der geschlämmten zu untersuchenden Verbindung mit vier bis fünf Theilen von gepulvertem zweifach schwefelsauren Kali in einem Platintiegel, und erhitzt darauf das Gemenge langsam, bis dafs es bei der Rothglühhitze klar fliefst. Das Erhitzen kann in einem grofsen Platintiegel durch die Hitze der Spirituslampe bewerkstelligt werden. Die geschmolzene Masse wird darauf mit Wasser übergossen, wodurch die Oxyde, die mit der Wolframsäure verbunden waren, aufgelöst werden, die Wolframsäure selbst aber, in Verbindung mit Schwefelsäure und Kali, zurückbleibt. Man setzt darauf zu dem Ganzen, ohne die unlösliche wolframsaure Verbindung abzufiltriren, Ammoniak im Ueberschusse, wodurch letztere

sich auflöst, während indessen die Metalloxyde der Verbindung gefällt werden, wenn sie in Ammoniak nicht auflöslich sind. Man fügt dann zu dem Ganzen Schwefelwasserstoff-Ammoniak im Ueberschusse, wodurch die Wolframsäure als Schwefelwolfram aufgelöst wird, und die Oxyde in Schwefelmetalle verwandelt werden, die im Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslich sind. Sie werden filtrirt und mit Wasser ausgesüfst, zu welchem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugefügt worden ist. Die Wolframsäure wird durch den Verlust bestimmt.

Ist hingegen eine Verbindung der Wolframsäure mit Metalloxyden durch Chlorwasserstoffsäure, oder eine andere Säure, zersetzbar, so lassen sich alle Bestandtheile der Verbindung bestimmen. Man digerirt die fein geschlämmte Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure. Die Wolframsäure scheidet sich gröfstentheils ab, während sich die andern Oxyde in der Säure auflösen. Wenn die Wolframsäure vollkommen gelblich mit ihrer eigenthümlichen Farbe erscheint, ist die Zersetzung beendigt. Man filtrirt sie ab, süfst sie aus, glüht sie und bestimmt sie ihrem Gewichte nach. In der Auflösung sind die Oxyde, so wie eine kleine Menge Wolframsäure aufgelöst. Man macht sie ammoniakalisch, und verwandelt durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak die Oxyde in Schwefelmetalle, welche sich abscheiden, während das Schwefelwolfram aufgelöst bleibt. Die Schwefelmetalle süfst man mit Wasser aus, das mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt ist, und verwandelt sie nach bekannten Methoden in Oxyde. Die Auflösung, welche das Schwefelwolfram enthält, wird bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockene Masse beim Zutritt der Luft geglüht, wodurch sie sich in Wolframsäure verwandelt. Die auf diese Weise erhaltene kleine Menge der Wolframsäure mit der zuerst erhaltenen machen die ganze Menge der in der Verbindung enthaltenen Wolframsäure aus.

War in der Verbindung Wolframoxyd, so wird dies, wenn die Digestion mit Chlorwasserstoffsäure nicht beim

gänzlichen Ausschlufs der Luft geschieht, leicht in Wolframsäure verwandelt.

Die meisten der in der Natur vorkommenden Verbindungen, welche Wolframsäure oder Wolframoxyd enthalten, auch der Wolfram lassen sich im fein geschlämmten Zustande durch Digestion mit Säure, obgleich bisweilen langsam, zersetzen. Will man in diesen Verbindungen alle Bestandtheile, auch die Wolframsäure bestimmen, so kann dies nur geschehen, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Man zieht es indessen oft vor, nur die Basen genau unmittelbar, und die Wolframsäure durch den Verlust zu bestimmen. In diesem Falle ist es vorzuziehen, die Verbindungen durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufzuschliefsen. Bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleiben die Oxyde vollständig ungelöst zurück und können am genauesten bestimmt werden.

Sollte eine in der Natur vorkommende wolframsaure Verbindung sehr kleine Mengen von Kieselsäure enthalten, so bleiben diese nach der Zersetzung vermittelst einer Säure zurück, wenn man die durch die Säure aufgelösten Oxyde von der ungelösten Wolframsäure trennt, und letztere dann in Ammoniak löst. Die Kieselsäure kann dann filtrirt und ihrer Menge nach bestimmt werden.

Man sieht leicht ein, dafs durch diese Methoden nur die Metalloxyde von der Wolframsäure getrennt werden können, deren Schwefelmetalle im Schwefelwasserstoff-Ammoniak unauflöslich sind, also die Oxyde des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Urans, des Wismuths, des Bleies, des Cadmiums, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. Die Trennung der Wolframsäure von Oxyden, deren Schwefelmetalle in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind, namentlich vom Zinnoxyd, ist mit Schwierigkeiten verbunden, die noch nicht ganz gehoben worden sind.

Viele Metalloxyde können von der Wolframsäure

nach der Digestion, vermittelst Chlorwasserstoffsäure, auch auf die Weise getrennt werden, dafs man die durch die Säure zersetzte Verbindung bis nahe zur Trocknifs abraucht, und dann dieselbe mit Alkohol behandelt. Dieser löst die darin löslichen Chlormetalle auf und läfst die Wolframsäure ungelöst zurück. Man kann diese in Ammoniak auflösen, wobei oft eine kleine Menge kieselsäurehaltige Wolframsäure ungelöst zurückbleibt. Die ammoniakalische Auflösung der Wolframsäure wird bis zur Trocknifs abgedampft und die trockene Masse geglüht. Es bleibt reine Wolframsäure zurück, die ihrem Gewichte nach bestimmt wird. Die Chlormetalle werden, nach vorsichtiger Abdampfung des Alkohols, nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, in Oxyde verwandelt.

Trennung der Wolframsäure von den Erden. — Die Trennung der Wolframsäure von den Erden, welche, wie z. B. Thonerde, durch Ammoniak vollständig gefällt werden können, geschieht auf die Weise, dafs man, nach Zersetzung der Verbindung durch eine Säure, die zersetzte Masse mit Ammoniak behandelt, wodurch die Wolframsäure aufgelöst, die Erde hingegen gefällt wird. Es ist indessen nicht wahrscheinlich, dafs auf diese Weise die Thonerde vollständig von der Wolframsäure geschieden werden kann.

Die Trennung der Wolframsäure von der Kalkerde, Strontianerde und Baryterde kann auf die Weise leicht bewerkstelligt werden, dafs man, nach Zersetzung der Verbindung durch eine Säure, die zersetzte Masse längere Zeit mit einem Ueberschufs einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron digerirt und das Ganze bis zum Kochen bringt, wodurch die Erden im kohlensauren Zustande gefällt werden, während die Wolframsäure in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Enthielt die Verbindung eine kleine Menge von Kieselsäure, so ist es gut, die durch eine Säure zersetzte Verbindung

mit einem Ueberschusse von Ammoniak zu behandeln, wodurch alles, bis auf die Kieselsäure, aufgelöst wird, die schnell filtrirt werden mufs, damit sie nicht durch kohlensaure Erde verunreinigt werde.

Läfst sich die Verbindung der Wolframsäure durch eine Säure schwer zersetzen, so kann man sie im fein gepulverten Zustande mit dem drei- oder vierfachen Gewicht von kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel schmelzen. Wird darauf die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt die Erde im kohlensauren Zustand ungelöst zurück, während das Wasser wolframsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali auflöst. Diese Methode ist auch bei leichter sich zersetzenden Verbindungen der ersteren vorzuziehen, nur können dann kleine Einmengungen von Kieselsäure schwieriger ausgeschieden und bestimmt werden.

Die Verbindungen der Wolframsäure mit einigen wenigen alkalischen Erden, namentlich die mit der Kalkerde, welche unter dem Namen Schwerstein in der Natur vorkommt, können auch auf ähnliche Weise von einander geschieden werden, wie mehrere Metalloxyde von der Wolframsäure (S. 280.). Man digerirt die fein gepulverte Verbindung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, oder auch mit Salpetersäure, raucht die zersetzte Masse beinahe bis zur Trocknifs ab, und behandelt diese mit Alkohol, welcher das Chlorcalcium oder die salpetersaure Kalkerde auflöst, aus welcher Auflösung die Kalkerde durch Schwefelsäure gefällt werden kann, worauf die schwefelsaure Kalkerde mit Alkohol ausgesüfst wird. Ungelöst im Alkohol bleibt die Wolframsäure.

Trennung der Wolframsäure und des Wolframoxyds von den Alkalien. — Diese ist mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden. Es ist schon oben, S. 276., angeführt worden, dafs aus den Auflösungen der wolframsauren Alkalien die Wolframsäure nicht vollkommen ausgeschieden werden kann. Bisweilen glückt es,

die wolframsauren Alkalien auf die Weise zu zersetzen, dafs man sie im trocknen Zustande mit Schwefel schmilzt, und das erhaltene Product einem Strome von Chlorgas aussetzt, während man es erhitzt. Es bildet sich rothes Wolframchlorür, das entweicht, und das alkalische Metall bleibt als Chlormetall zurück. Das rothe Wolframchlorür wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung bis zur Trocknifs abgedampft und die trockene Masse geglüht, wobei Wolframsäure zurückbleibt.

Verbindungen des Wolframoxyds mit Alkalien können auf ähnliche Weise untersucht werden. Erhitzt man sie, ohne sie vorher mit Schwefel geschmolzen zu haben, in Chlorgas, so geben sie wolframsaures Wolframchlorid und wolframsaures Alkali. Es ist daher nöthig, sie vor der Behandlung mit Chlorgas mit Schwefel zu schmelzen.

XXXVI. Molybdän.

Bestimmung des Molybdäns und der Molybdänsäure. — Man kann die Molybdänsäure aus ihren sauer gemachten und verdünnten Auflösungen vermittelst Schwefelwasserstoffgas als braunes Schwefelmolybdän fällen. Durch die erste Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases entsteht eine blaue Auflösung, nur erst durch einen Ueberschufs des Schwefelwasserstoffgases wird die Molybdänsäure ziemlich vollständig als braunes Schwefelmolybdän gefällt. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, besonders aber das Waschwasser, sind indessen gewöhnlich noch bläulich gefärbt. Man mufs sie erwärmen und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzen, wodurch eine geringe Menge von braunem Schwefelmolybdän sich ausscheidet. Diese Operation mufs man mehrere Male wiederholen, denn man gewinnt immer noch kleine Mengen von Schwefelmolybdän, welche dem zuerst erhaltenen Niederschlage hinzugefügt werden müssen. Endlich erhält man eine beinahe farblose Flüssigkeit, aus

welcher durch Schwefelwasserstoffwasser kein Schwefelmolybdän mehr erhalten werden kann.

Das erhaltene braune Schwefelmolybdän wird auf einem gewogenen Filtrum nach vorsichtigem Trocknen seinem Gewichte nach bestimmt. Darauf wägt man in einem Apparate, wie er S. 116. beschrieben worden ist, eine gewogene Menge davon ab, und erhitzt sie auf dieselbe Weise, wie es dort beim Kobaltoxyd gezeigt worden ist, in einem Strome von trocknem Wasserstoffgas so lange, bis kein Schwefel mehr entweicht, den man vermittelst der Flamme einer kleinen Spirituslampe aus dem Apparate austreibt. Das braune Schwefelmolybdän verwandelt sich, während Schwefel entweicht, in graues Schwefelmolybdän ($Mo\,S^2$), aus welchem man nach den Tabellen den Gehalt an Molybdän berechnet.

Man kann auch die Molybdänsäure aus ihren neutralen oder sauren Auflösungen auf die Weise fällen, dafs dieselben, nachdem sie im letzteren Falle ammoniakalisch gemacht worden sind, mit einem Uebermaafse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt werden, in welchem sich das gebildete Schwefelmolybdän auflöst. Man läfst die Auflösung einige Zeit stehen, wodurch sie goldgelb wird, darauf setzt man zu ihr, nach gehöriger Verdünnung mit Wasser, Chlorwasserstoffsäure, und läfst das Ganze so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist. Es wird auf diese Weise alles Molybdän als Schwefelmolybdän gefällt, das mit Wasserstoffgas, wie es so eben erwähnt wurde, behandelt werden mufs.

Trennung der Molybdänsäure von Metalloxyden. — Durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak kann die Molybdänsäure von den meisten der Oxyde, die im Vorhergehenden abgehandelt worden sind, getrennt werden. Es wird die molybdänsaure Verbindung durch einen Ueberschufs einer Säure, wozu man indessen nur in wenigen Fällen Salpetersäure nehmen mufs, aufgelöst; die

Auflösung macht man ammoniakalisch, und digerirt sie mit einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Die hierdurch niedergeschlagenen Schwefelmetalle filtrirt man von der Auflösung des Schwefelmolybdäns, und fällt dieses aus der filtrirten Flüssigkeit durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure.

Es ist gut, diese Methode gleichfalls anzuwenden, wenn auch das Molybdän mit solchen Metalloxyden verbunden ist, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas sich nicht fällen lassen, weil die Molybdänsäure durch Schwefelwasserstoffgas in einer sauren Auflösung nur langsam und schwierig vollständig in braunes Schwefelmolybdän verwandelt wird.

Ist die Verbindung der Molybdänsäure mit einem Metalloxyde durch Säuren schwer zu zersetzen, so kann man sie mit kohlensaurem Kali oder Natron, oder auch mit zweifach schwefelsaurem Kali, auf ähnliche Weise wie die wolframsauren Verbindungen, schmelzen, um sie zu zersetzen. Im ersteren Falle bleiben bei der Behandlung mit Wasser die Oxyde ungelöst, wenn sie in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali unlöslich sind, während molybdänsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali aufgelöst wird. Bei der Behandlung der mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzenen Masse mit Wasser wird in den meisten Fällen dieselbe ganz aufgelöst.

Die Trennung der Molybdänsäure von Oxyden, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind, ist mit Schwierigkeiten verbunden, die noch nicht gehoben worden sind.

Trennung der Molybdänsäure von den Erden und Alkalien. — Wenn Molybdänsäure mit einem Alkali oder einer Erde verbunden ist, so kann man zuerst die Auflösung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak behandeln, durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Schwefelmolybdän daraus abscheiden, und in der abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali oder die Erde bestimmen. Man

kann aber auch das Salz durch Salpetersäure zersetzen und wieder bis zur Trocknifs abdampfen; die Molybdänsäure wird dadurch abgeschieden und bleibt bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurück, während das salpetersaure Alkali oder die salpetersaure Erde sich hierin auflöst. Die Trennung der Molybdänsäure von der Kalkerde, Strontianerde und Baryterde kann auch auf die Weise geschehen, dafs man die durch eine Säure zersetzte Verbindung mit einem Ueberschusse einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron längere Zeit digerirt, wodurch die Erde im kohlensauren Zustande ausgeschieden wird, während die Molybdänsäure in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Besser ist es vielleicht, die Verbindung mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Alkali zu schmelzen und die geschmolzene Masse mit Wasser zu behandeln, wobei die kohlensaure Erde besser ungelöst zurückbleibt, während molybdänsaures Alkali sich auflöst.

XXXVII. Vanadin.

Bestimmung des Vanadins und der Oxyde desselben. — In den Oxyden des Vanadins, sowohl in dem Vanadinoxyd, als auch in der Vanadinsäure und in den Verbindungen beider, bestimmt man, nach Berzelius, die Menge des Vanadins auf die Weise, dafs man dieselben durch Glühen in Wasserstoffgas zu Vanadinsuboxyd reducirt; aus der Menge desselben berechnet man die des Vanadins.

Ist Vanadinsäure in einer Flüssigkeit aufgelöst, so kann die Menge derselben durch Abdampfen erhalten werden. Sind in der Auflösung flüchtige Säuren, oder auch Ammoniak, so verflüchtigen sich diese beim Glühen der abgedampften Masse an der Luft; die Vanadinsäure bleibt zurück und kann ihrer Menge nach bestimmt werden. Es ist nöthig, dafs man hierbei im Anfange eine

sehr geringe Hitze giebt, die nicht bis zum Glühen gehen darf, und die Masse umrührt, wenn Ammoniak dabei ist, weil sonst etwas Vanadinsäure zu Vanadinoxyd reducirt wird.

Trennung der Vanadinsäure von Metalloxyden. — Die Trennung der Vanadinsäure von den Oxyden, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak unlöslich sind, könnte durch dieses Reagens auf die Weise geschehen, wie die Trennung der Antimonoxyde, der Wolfram- und Molybdänsäure, so wie anderer Oxyde, die saurer Natur sind, von jenen Oxyden. Das im überschüssigen Schwefelwasserstoff-Ammoniak aufgelöste und durch eine Säure gefällte Schwefelvanadin müfste dann beim Zutritt der Luft so lange geröstet werden, bis es sich vollständig in Vanadinsäure verwandelt hätte.

Trennung der Vanadinsäure vom Bleioxyd. — Das Bleioxyd, das mit der Vanadinsäure verbunden in der Natur vorkommt, kann von derselben, nach Berzelius, nicht durch Kochen mit kohlensaurem Alkali getrennt werden. Ist daher Arseniksäure oder Phosphorsäure zugleich noch mit dem Bleioxyd verbunden, so können diese vermittelst einer Auflösung von kohlensaurem Natron vom vanadinsauren Bleioxyd getrennt werden, indem man dieselbe mit der fein gepulverten Verbindung kocht und mehrere Male damit bis zur Trocknifs verdunstet. Wasser löst dann, neben überschüssigem kohlensauren Natron, phosphorsaures und arseniksaures Natron auf, während vanadinsaures und kohlensaures Bleioxyd ungelöst zurückbleiben. Auch wenn die Verbindung Chlorblei enthält, so löst das Wasser dann Chlornatrium auf.

Auch die Schwefelsäure kann nicht vollständig die Vanadinsäure vom Bleioxyd trennen, selbst wenn die Verbindung vorher in verdünnter Salpetersäure aufgelöst worden ist. Die vollständige Trennung wird erst auf die

Weise bewirkt, dafs man die Verbindung der Vanadinsäure mit dem Bleioxyd mit zweifach schwefelsaurem Kali schmilzt. Nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt dann schwefelsaures Bleioxyd ungelöst zurück, während vanadinsaures und überschüssiges zweifach schwefelsaures Kali aufgelöst werden.

Enthält das vanadinsaure Bleioxyd noch Chlorblei, so löst man die Verbindung in verdünnter Salpetersäure auf, und fällt aus der Auflösung durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Chlorsilber, dessen Menge man bestimmt. Nach dem Filtriren wird der Ueberschufs des hinzugesetzten Silberoxydes durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen, sodann die abfiltrirte Flüssigkeit abgeraucht, zuletzt mit Schwefelsäure gemengt und erhitzt, um alle Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure zu verjagen, worauf man schwefelsaures Kali hinzusetzt, die Masse in einem Platintiegel schmilzt, und die geschmolzene Masse so behandelt, wie es so eben angegeben wurde.

Trennung der Vanadinsäure von der Baryterde. — Man kann die Baryterde von der Vanadinsäure nicht auf die Weise trennen, dafs man die Verbindung mit Schwefelsäure behandelt, auch nicht, wenn man Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, oder auch die Vanadinsäure durch Alkohol zersetzt. In allen Fällen erhält man eine schwefelsaure Baryterde, die nach dem Glühen gelb wird und Vanadinsäure enthält.

Man kann die Baryterde von der Vanadinsäure nur auf die Weise trennen, wie auch das Bleioxyd von derselben geschieden wird, nämlich durch Schmelzen der Verbindung mit zweifach schwefelsaurem Kali in einem Platintiegel, und Behandlung der geschmolzenen Masse mit heifsem Wasser, wobei reine schwefelsaure Baryterde zurückbleibt.

Trennung der Vanadinsäure von den feuerbeständigen Alkalien. — Diese Trennung ist, nach Berzelius, schwer; man kann beinahe auf keine Weise

das Alkali so von der Vanadinsäure trennen, dafs es ganz frei davon ist. Am besten ist es, das vanadinsaure Salz in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, die Auflösung mit etwas Zucker so lange zu digeriren, bis dafs sie blau wird und sich die Vanadinsäure in Vanadinoxyd verwandelt hat, dasselbe dann mit Ammoniak zu fällen und den Niederschlag von vanadinichtsaurem Ammoniak mit Wasser zu waschen, zu welchem man etwas Ammoniak gesetzt hat, in welchem derselbe unauflöslich ist. Indessen man erhält doch eine Spur von Vanadin in der abfiltrirten Flüssigkeit. Diese wird abgedampft und die abgedampfte Masse bis zur Verjagung des Chlorwasserstoff-Ammoniaks geglüht, worauf das Alkali als Chlormetall zurückbleibt.

XXXVIII. Chrom.

Bestimmung des Chromoxyds. — Ist in einer Auflösung das Chrom als grünes Chromoxyd enthalten, so schlägt man es daraus am besten durch Ammoniak nieder. Es wird dadurch als Hydrat gefällt; man wäscht dieses, trocknet, glüht und wägt es. Beim Glühen des Chromoxyds mufs man einige Vorsicht anwenden; denn wird es bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so zeigt es eine plötzliche Feuererscheinung, wobei durch Verschleuderung etwas verloren gehen kann, wenn die Menge des Oxyds bedeutend ist. Es ist daher nöthig, das Chromoxyd in einem Platintiegel, der mit einem Deckel gut verschlossen ist, zu glühen. Durch's Glühen wird das Oxyd in Säuren unauflöslich. — Es ist nothwendig, nach der Fällung des Chromoxyds vermittelst Ammoniak vor dem Filtriren das Ganze etwas zu erwärmen, oder auch das Ammoniak zu der sehr heifsen Chromoxydauflösung zu setzen, denn erst nach dem Erwärmen schlägt sich das Chromoxyd ganz vollständig nieder. Versäumt man diese Vorsicht, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit noch deutliche

Spu-

Spuren von Chromoxyd, und ist selbst durch dieselben noch schwach gefärbt.

Bestimmung der Chromsäure. — Ist in einer Flüssigkeit das Chrom als Chromsäure enthalten, so kann man, wenn die Auflösung neutral ist, eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, oder wenn sie etwas sauer ist, von salpetersaurem Bleioxyd hinzusetzen, wodurch chromsaure Baryterde, oder chromsaures Bleioxyd, von denen letzteres in sehr verdünnten sauren Auflösungen unauflöslich ist, gefällt wird. Aus dem Gewichte der geglühten Niederschläge kann die Menge der Chromsäure berechnet werden. Auch kann die Fällung der Chromsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul geschehen, nachdem vorher die Auflösung neutralisirt worden ist. Das erhaltene chromsaure Quecksilberoxydul wird in einem Platintiegel geglüht, wodurch grünes Chromoxyd zurückbleibt, aus dessen Menge man die der Chromsäure berechnet.

Man erhält indessen ein genaueres Resultat, wenn man schon in der Auflösung die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt, und aus dem Gewichte desselben die Menge der Chromsäure berechnet. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure. Die chromsaure Flüssigkeit wird, wenn sie verdünnt ist, etwas concentrirt und mit einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure versetzt; beim Kochen verwandelt sie sich dann in Chromoxyd, das in der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Chlor wird hierbei frei und entweicht. Dies geschieht indessen aufserordentlich langsam und unvollständig. Die Reduction wird indessen sehr beschleunigt, und geschieht vollständig, wenn man Alkohol hinzusetzt, weshalb man denselben immer anwenden mufs. Bei Anwendung von Alkohol entwickelt sich Chloräther. Man verdampft den hinzugesetzten Alkohol bei gelinder Hitze, und fällt dann das Chromoxyd durch Ammoniak.

Man kann auch durch eine chromsaure Flüssigkeit, um in ihr die Chromsäure in Chromoxyd zu verwandeln, Schwefelwasserstoffgas streichen lassen; das Chromoxyd bleibt aufgelöst, wenn zu der Flüssigkeit eine freie Säure hinzugesetzt worden ist. Es bildet sich hierbei Schwefelsäure, und es scheidet sich eine geringe Menge von Schwefel aus, den man abfiltrirt, nachdem man durch Erwärmen den aufgelösten Schwefelwasserstoff verjagt hat. Darauf fällt man aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Chromoxyd durch Ammoniak. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd vermittelst Schwefelwasserstoffgas ist dann besonders anwendbar, wenn die chromsaure Flüssigkeit sehr verdünnt ist. Es ist nöthig, die Flüssigkeit, nachdem man Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe hat durchströmen lassen, und sie damit vollständig gesättigt ist, etwas zu erwärmen, oder längere Zeit stehen zu lassen, wodurch sich der Schwefel gut abscheidet.

Der Zusatz einer freien Säure zu einer chromsauren Flüssigkeit, wenn in derselben, vermittelst Schwefelwasserstoffgas, die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt werden soll, ist durchaus nothwendig. Selbst eine Auflösung von reiner Chromsäure in Wasser wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht vollständig zu Chromoxyd reducirt; dies geschieht aber sehr leicht, wenn vorher Chlorwasserstoffsäure, oder eine andere Säure hinzugefügt worden war.

Von andern Substanzen läfst sich das Chromoxyd und die Chromsäure oft nur mit einigen Schwierigkeiten trennen, da beide weder durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren, noch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak aus neutralen Auflösungen als Schwefelchrom niedergeschlagen werden können.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Oxyden des Antimons, des Zinnes, des Goldes, des Platins, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des

Bleies und des Cadmiums. — Das Chromoxyd und die Chromsäure können von den Oxyden, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas sich fällen lassen, leicht getrennt werden. Das Chromoxyd erleidet durch Schwefelwasserstoffgas keine Einwirkung, und die Chromsäure wird dadurch in Chromoxyd verwandelt, welches in der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Es ist in letzterem Falle nicht gut möglich, die Menge der in der Auflösung enthaltenen Metalloxyde aus dem Gewichte der erhaltenen Schwefelmetalle zu berechnen, da letztere wegen der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd, mit freiem Schwefel gemengt, gefällt werden.

Vom Bleioxyd kann das Chromoxyd auch noch auf die Weise sehr gut getrennt werden, dafs man beide Oxyde durch Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle verwandelt, und diese dann mit Alkohol behandelt. Das Chlorblei bleibt vom starken Alkohol ungelöst, während das Chromchlorür sich darin auflöst, und aus dieser Auflösung durch Ammoniak als Chromoxyd niedergeschlagen werden kann; doch mufs vorher der Alkohol durch gelindes Erwärmen verjagt werden.

Ist Bleioxyd mit einer sehr geringen Menge von Chromoxyd verbunden, so kann die Trennung beider auch auf die Weise bewerkstelligt werden, dafs man die Verbindung mit concentrirter oder mit verdünnter Schwefelsäure behandelt; in letzterem Falle mufs das Ganze so lange bei gelinder Hitze abgedampft werden, bis dafs beide Oxyde sich mit Schwefelsäure verbunden, das schwefelsaure Bleioxyd sich ausgeschieden, und das schwefelsaure Chromoxyd sich aufgelöst hat. Man setzt nun Alkohol hinzu, in welchem das schwefelsaure Bleioxyd vollständig unlöslich ist, das schwefelsaure Chromoxyd aber sich auflösen kann, besonders wenn die Menge desselben nicht sehr bedeutend ist. Das schwefelsaure Bleioxyd wird mit Alkohol ausgesüfst, und aus der alkoholischen Auflösung, nach Zusatz von Wasser und Abdampfung der

gröfsten Menge des Alkohols, das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt. — Diese Methode gelingt indessen nicht, wenn das schwefelsaure Chromoxyd zu stark erhitzt, oder gar bis zum anfangenden Glühen gebracht worden war. Es ist dann in Alkohol unlöslich geworden, und selbst vom Wasser wird es gar nicht, oder erst nach sehr langer Einwirkung aufgelöst.

Ist Chromsäure mit Bleioxyd verbunden, so erwärmt man die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und starkem Alkohol, wodurch die Chromsäure, unter Entwickelung von Chloräther, in Chromoxyd verwandelt wird; dieses bleibt in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, während das Chlorblei sich in der spirituösen Flüssigkeit nicht auflöst. Man filtrirt das Chlorblei auf einem gewogenen Filtrum und süfst es mit Alkohol aus, darauf wird es getrocknet und nach dem Trocknen gewogen. Aus dem Gewichte desselben berechnet man dann die Menge des Bleioxyds. Man kann auch das Chlorblei in schwefelsaures Bleioxyd verwandeln, und so die Menge des Bleioxyds bestimmen.

Auf diese Weise wird sowohl das chromsaure Bleioxyd, welches im Handel vorkommt, als auch das, welches sich in der Natur, unter dem Namen: Rothbleierz, findet, sehr leicht untersucht. Bei der Analyse des im Handel vorkommenden chromsauren Bleioxyds bleiben bei dieser Behandlung die mit demselben gemengt gewesenen Stoffe, wie schwefelsaure Kalkerde und schwefelsaure Baryterde, mit dem Chlorblei ungelöst zurück. Bei der Analyse des Rothbleierzes ist es nöthig, die Verbindung vorher fein zu schlämmen, weil sie sonst nicht vollständig, oder erst nach längerer Einwirkung, durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird.

Silberoxyd kann in sauren Auflösungen, aufser durch Behandlung derselben mit Schwefelwasserstoffgas, besser noch durch Chlorwasserstoffsäure von den Oxyden des Chroms getrennt werden.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Die Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von diesen Oxyden ist mit Schwierigkeiten verbunden. Von denjenigen dieser Oxyde, die im Ueberschusse von Ammoniak auflöslich sind, wie z. B. vom Zinkoxyd, könnte man wohl das Chromoxyd durch dieses Alkali trennen, doch ist es unwahrscheinlich, dafs die Scheidung auf diese Weise vollständig geschieht.

Die meisten von diesen Oxyden, namentlich das Eisenoxyd und Eisenoxydul, kann man auf eine ähnliche Weise vom Chromoxyd trennen, wie die Zirconerde und die Titansäure von den Eisenoxyden getrennt werden (S. 85. und S. 252.). Man setzt nämlich zu der Auflösung eine hinreichende Menge Weinsteinsäure, wodurch verhindert wird, dafs bei der Uebersättigung mit Ammoniak sich weder Chromoxyd, noch die Oxyde des Eisens niederschlagen. Darauf versetzt man die klare ammoniakalische Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wodurch Schwefeleisen gefällt wird, während das Chromoxyd durch das Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht verändert wird und aufgelöst bleibt. Man läfst das Schwefeleisen an einem etwas erwärmten Orte sich vollständig senken, filtrirt es dann, und süfst es mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Nach dem Aussüfsen verwandelt man es auf die Weise, wie es S. 77. gezeigt worden ist, in Eisenoxyd.

In der vom Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit wird nun das Chromoxyd bestimmt; dies kann nur auf die Weise geschehen, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft, und die trockene Masse in einer tarirten Platinschale so lange beim Zutritt der Luft glüht, bis blofs das Chromoxyd zurückgeblieben ist. Man bewirkt dies, wie schon S. 86. gezeigt worden ist, am besten, wenn man die Platinschale in die Muffel eines Probierofens setzt,

weil bei einer andern Hitze es schwer ist, die Kohle der Weinsteinsäure vollständig zu verbrennen. War die Weinsteinsäure rein, so ist es auch das erhaltene Chromoxyd; war sie aber durch Kalkerde verunreinigt, was bei der im Handel vorkommenden Weinsteinsäure bisweilen der Fall zu sein pflegt, so ist die ganze Menge dieser Erde bei dem Chromoxyde zurückgeblieben.

Es können auf eine noch andere Weise Eisenoxyd und Eisenoxydul, so wie auch andere Metalloxyde, welche durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron nicht vollständig aufgelöst werden können, vom Chromoxyde getrennt werden. Man schmilzt nämlich die Verbindung dieser Oxyde mit einem Uebermaafse von kohlensaurem Kali in einem Platintiegel. Das Chromoxyd wird dann eben so, wie die Oxyde des Mangans, durch den Zutritt der Luft höher oxydirt, und es bildet sich chromsaures Kali. Wenn der Tiegel erkaltet ist, behandelt man die geglühte Masse mit Wasser, worin das chromsaure Kali, so wie das überschüssig hinzugesetzte kohlensaure Kali sich auflösen, während Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt und auf einem Filtrum gesammelt wird. Wenn nur Eisenoxydul in der Verbindung vorhanden war, so oxydirt sich dasselbe während des Schmelzens und bleibt als Eisenoxyd ungelöst zurück. Die abfiltrirte Flüssigkeit macht man vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und kocht sie, nach einem Zusatze von Alkohol, so lange, bis die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt ist; dies fällt man dann durch Ammoniak. — Das Eisenoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und aus der Auflösung ebenfalls durch Ammoniak gefällt.

In den wenigsten Fällen indessen wird durch Glühen mit kohlensaurem Alkali die Verbindung des Chromoxyds gehörig zersetzt; gewöhnlich wird nur ein sehr kleiner Theil in Chromsäure verwandelt. Die Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure geschieht weit leichter,

wenn man die Verbindung mit einem Gemenge von kohlensaurem Alkali und Kalihydrat schmilzt. Am sichersten und vollständigsten indessen oxydirt sich das Chromoxyd in den meisten Fällen, wenn die Verbindung mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali so lange geschmolzen wird, bis dafs der gröfste Theil des letzteren zersetzt ist. Es kann dies in einem Platintiegel geschehen. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, und verfährt wie es so eben gezeigt worden ist.

Es ist besser salpetersaures Kali als chlorsaures Kali anzuwenden. Letzteres wird zu schnell durch die Hitze zersetzt, um vollständig das Chromoxyd zu Chromsäure zu oxydiren, selbst wenn man es auch nach und nach während des Glühens auf die geschmolzene Masse bringt.

Verbindungen des Chromoxyds mit den Oxyden des Kobalts, des Nickels und des Zinks können eben so zersetzt werden. Die Zersetzung geschieht um so vollständiger, je feiner die angewandte Verbindung war.

Die Verbindung aus Chromoxyd mit Eisenoxydul indessen, welche in der Natur unter dem Namen von Chromeisenstein vorkommt, ist so schwer zersetzbar, dafs sie, selbst im sehr fein geschlämmten Zustande, fast gar nicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt wird. Selbst wenn eine Mengung von kohlensaurem Alkali mit Kalihydrat oder salpetersaurem Kali zum Schmelzen angewandt wird, so mufs das Schmelzen lange fortgesetzt werden, ehe eine sehr bedeutende Menge des Chromeisensteins zersetzt wird. Nach dem Schmelzen behandelt man die Masse mit Wasser, wodurch das gebildete chromsaure Kali und das überschüssige kohlensaure Alkali und das Kalihydrat, so wie das noch nicht zersetzte salpetersaure Kali aufgelöst wird. Das ungelöst zurückbleibende, durch Filtration getrennte Eisenoxyd löst man, nachdem es ausgesüfst worden ist, in Chlorwasserstoffsäure auf; es enthält gewöhnlich noch eine gewisse Menge von nicht zerlegtem Chromeisenstein, selbst

wenn das Schmelzen sehr lange fortgesetzt worden ist, diese bleibt bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure zurück. Man filtrirt diese Quantität der unzersetzten Verbindung von der Auflösung des Eisenoxyds ab; darauf bestimmt man das Gewicht derselben, und zieht dieses von dem der ganzen angewandten Menge von Chromeisenstein ab. Das Eisenoxyd schlägt man durch Ammoniak nieder, und bestimmt die Quantität desselben; aus der Auflösung des chromsauren Kali's reducirt man die Chromsäure zu Chromoxyd, und fällt dies gleichfalls durch Ammoniak.

Enthält der Chromeisenstein Thonerde, was sehr häufig der Fall zu sein pflegt, so befindet sich diese in der Auflösung des chromsauren Kali's, wenn zum Schmelzen Kalihydrat zur geschmolzenen Masse gesetzt worden ist. Man trennt die Thonerde nach der Methode, die unten angegeben werden wird.

Das im Chromeisenstein befindliche oxydirte Eisen kann durch Wasserstoffgas nicht reducirt werden, selbst wenn er dabei sehr stark erhitzt wird. Es ist daher nicht möglich, auf die Weise, wie es S. 93. gezeigt worden ist, mit Bestimmtheit die Oxydationsstufe des Eisens im Chromeisenstein zu erkennen.

Man kann auch, nach Abich, den Chromeisenstein vollständig zersetzen, wenn man ihn mit der vierfachen Menge von kohlensaurer Baryterde in einem Platintiegel der stärksten Hitze aussetzt.

Ist Chromsäure mit den eben genannten Oxyden verbunden, so wird die Verbindung mit kohlensaurem Alkali geschmolzen. Bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleiben die Oxyde ungelöst, während chromsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali aufgelöst werden.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von der Thonerde. — Von der Thonerde trennt man das Chromoxyd durch reine Kalilösung, welche die

Thonerde auflöst und das Chromoxyd ungelöst zurückläfst. Es ist aber hierbei durchaus nöthig, beide Substanzen mit der Auflösung von Kali längere Zeit zu kochen, weil durch einen Ueberschufs des Kali's Chromoxyd in der Kälte aufgelöst wird und sich erst nach längerem Kochen wieder niederschlägt. Aus der vom Chromoxyd abfiltrirten Flüssigkeit erhält man die Thonerde durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure und durch Fällung mit kohlensaurem oder reinem Ammoniak. — Von der Chromsäure kann die Thonerde durch Ammoniak getrennt werden.

Eine vollständige Trennung des Chromoxyds von der Thonerde scheint indessen durch blofses Kochen mit einer Kaliauflösung nicht zu erfolgen. Das ausgeschiedene Chromoxyd mufs daher, mit einem Ueberschusse von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali gemengt, längere Zeit geschmolzen werden, wodurch das Chromoxyd in chromsaures Kali verwandelt wird, das durch Behandlung mit Wasser sich auflöst, während Thonerde unaufgelöst bleibt. War zugleich noch Eisenoxyd vorhanden, so bleibt auch dies mit der Thonerde unaufgelöst zurück.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von der Talkerde. — Das Chromoxyd trennt man von der Talkerde, indem man beide mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Alkali, mit einem Zusatze von salpetersaurem Kali, mengt und damit längere Zeit schmilzt. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst sich chromsaures Kali auf, während die Talkerde ungelöst zurückbleibt. In der Auflösung wird die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt.

Ist Chromsäure mit Talkerde verbunden, so schmilzt man die Verbindung mit kohlensaurem Kali. Sind beide in einer Auflösung enthalten, so kocht man dieselbe mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali, wodurch die Talkerde gefällt wird.

Trennung des Chromoxyds und der Chrom-

säure von der Kalkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Ist das Chromoxyd mit diesen Erden in sauren Auflösungen enthalten, so kann dasselbe von ihnen nicht auf die Weise getrennt werden, wie man das Eisenoxyd von ihnen scheidet (S. 89.). Fällt man aus der Auflösung das Chromoxyd durch Ammoniak, so enthält die Fällung, auch bei vorsichtiger Vermeidung des Zutritts der atmosphärischen Luft, eine nicht unbedeutende Menge der alkalischen Erde, welche verbunden mit Chromoxyd, und nicht als kohlensaure Erde, gefällt wird, denn die Fällung braust nicht mit Säuren.

Baryterde trennt man daher vom Chromoxyd aus Auflösungen vermittelst Schwefelsäure. Kalkerde hingegen kann man wohl, wenn sie mit einer sehr kleinen Menge von Chromoxyd verbunden ist, auf die Weise scheiden, dafs man die Verbindung mit Schwefelsäure zersetzt, und darauf Alkohol hinzufügt, wodurch schwefelsaure Kalkerde ungelöst bleibt, während das schwefelsaure Chromoxyd gelöst wird. Man mufs sich indessen hüten, nach Behandlung mit Schwefelsäure die Masse zu stark zu erhitzen, oder gar die überschüssige Schwefelsäure vollständig zu verjagen, wodurch das schwefelsaure Chromoxyd nicht nur im Alkohol, den man hinzusetzt, unlöslich ist, sondern beinahe auch im Wasser.

Ist hingegen Kalkerde mit einer gröfseren Menge von Chromoxyd verbunden, so ist es weit besser, dafs man die Verbindung mit dem Dreifachen ihres Gewichts mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali schmilzt. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches die Kalkerde als kohlensaure Kalkerde ungelöst zurückläfst, während sich chromsaures Alkali auflöst, in welcher Auflösung die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt, und dieses durch Ammoniak gefällt werden kann.

Strontianerde kann vom Chromoxyd in Auflösungen durch Schwefelsäure wie Baryterde vom Chromoxyd ge-

trennt werden; besser indessen bewirkt man die Trennung auf die Weise, wie man die Kalkerde vom Chromoxyd scheidet.

Hat man eine Verbindung von Chromsäure mit einer von jenen Erden zu untersuchen, so schmilzt man sie mit kohlensaurem Alkali, und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, welches die Erde im kohlensauren Zustand ungelöst zurückläfst. — Die Baryterde kann man in ihrer Verbindung mit Chromsäure von letzterer auf die Weise trennen, dafs man die Verbindung im fein gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandelt, wodurch die Chromsäure sich in Chromoxyd verwandelt, das in der Chlorwasserstoffsäure mit der Baryterde aufgelöst bleibt. Letztere wird aus dieser durch Schwefelsäure gefällt, worauf man das Chromoxyd durch Ammoniak niederschlägt.

Waren die chromsauren Erden mit schwefelsauren Erden verunreinigt oder verbunden, und behandelt man die Verbindung auf die so eben angeführte Weise mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, so bleiben die schwefelsauren Erden in der alkoholischen Flüssigkeit ungelöst zurück.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Alkalien. — Das Chromoxyd trennt man von den Alkalien, wie das Eisenoxyd von ihnen, vermittelst Ammoniak (S. 90.). Die Verbindungen der Chromsäure mit den Alkalien werden auf die Weise am besten analysirt, dafs man in ihrer concentrirten wäfsrigen Auflösung die Chromsäure durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol in Chromoxyd verwandelt, dieses nach Verdampfung des Alkohols durch Ammoniak fällt, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali als Chlormetall bestimmt.

Bestimmung der Mengen von Chromoxyd und Chromsäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Hat man Chromsäure von Chromoxyd zu

trennen, und sind beide im aufgelösten Zustande, so setzt man, nach Maus (Poggendorff's Annalen, Bd. IX. S. 127.), zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu; es wird dadurch chromsaures Bleioxyd gefällt, während Chromoxyd und das überschüssig hinzugesetzte essigsaure Bleioxyd aufgelöst bleiben. Die Flüssigkeit darf indessen nicht so viel freie Säure enthalten, dafs etwas chromsaures Bleioxyd dadurch aufgelöst bleibt. Essigsäure kann ohne Nachtheil im Ueberschusse vorhanden sein, denn das chromsaure Bleioxyd ist darin unlöslich.

Hat man eine feste Verbindung von Chromsäure und Chromoxyd zu untersuchen, so kann man sie, wenn sie frisch gefällt worden ist, mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher etwas freie Essigsäure gesetzt worden ist, digeriren. Man erhält so das Chromoxyd aufgelöst, während das chromsaure Bleioxyd ungelöst bleibt. Aus der Auflösung des Chromoxyds entfernt man durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd, und fällt darauf das Chromoxyd. Es ist gut, auch das chromsaure Bleioxyd zu zerlegen, um zu bestimmen, wie viel Chromsäure darin enthalten ist. Dies geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure und Alkohol; man scheidet das entstandene Chlorblei ab, und bestimmt in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Chromoxyds, woraus man die der Chromsäure berechnet.

XXXIX. Arsenik.

Bestimmung des Arseniks, der arsenichten Säure und der Arseniksäure. — Um in einer Auflösung arsenichte Säure oder Arseniksäure quantitativ zu bestimmen, kann man nach verschiedenen Methoden verfahren. Enthält die Flüssigkeit, aufser der Arseniksäure, nur Salpetersäure und gar keine feuerbeständige Substanz,

so versetzt man sie mit einer genau gewogenen Menge frisch geglühten reinen Bleioxyds; darauf dampft man die Auflösung bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale. Den Gehalt an Arseniksäure erfährt man, wenn man das Gewicht des angewandten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht. Es ist hierbei aber nothwendig, dafs sich keine andere Säure, die mit Bleioxyd ein feuerbeständiges Salz bildet, neben der Arseniksäure in der Auflösung befindet. Auch die Gegenwart von Ammoniak ist nachtheilig bei dieser Methode der Untersuchung.

Enthält die Flüssigkeit arsenichte Säure, so setzt man zu ihr Salpetersäure und eine gewogene Menge von Bleioxyd, dampft das Ganze ab und glüht den Rückstand, der aus Arseniksäure und Bleioxyd besteht. Aus der Menge der Arseniksäure berechnet man die der arsenichten Säure. Durch das Glühen des entstandenen salpetersauren Bleioxyds mit der arsenichten Säure wird dieselbe vollständig in Arseniksäure verwandelt.

Das erhaltene arseniksaure Bleioxyd darf nicht zu stark geglüht, sondern nur bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt werden, weil es eine sehr kleine Menge von Arseniksäure, welche als arsenichte Säure und Sauerstoff entweicht, durch stärkeres Glühen verlieren könnte.

Die arsenichte Säure läfst sich nicht gut in einer verdünnten Flüssigkeit durch Salpetersäure allein, sondern nur durch Königswasser in Arseniksäure verwandeln. Hierbei mufs die Auflösung, wenn sie zu verdünnt ist, concentrirt werden.

Enthält eine Auflösung, in welcher arsenichte Säure bestimmt werden soll, Chlorwasserstoffsäure, so kann die Menge derselben nicht auf die beschriebene Weise durch Bleioxyd gefunden werden. In diesem Falle, so wie überhaupt, wenn andere Bestandtheile in der Flüssigkeit enthalten sind, durch welche die Untersuchung vermittelst Bleioxyds nicht statt finden kann, wendet man zur Be-

stimmung der arsenichten Säure Schwefelwasserstoffgas an, welches man durch die saure Auflösung leitet. Es wird dadurch aus verdünnten sauren Auflösungen ein Schwefelarsenik gefällt, das der arsenichten Säure entsprechend zusammengesetzt ist. Man läfst das Gas so lange durch die Auflösung strömen, bis diese vollständig damit gesättigt ist; darauf stellt man die Auflösung so lange an einen sehr mäfsig erwärmten Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Es werden so noch die letzten Spuren von Schwefelarsenik, die in einer Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist, aufgelöst bleiben, vollständig niedergeschlagen. Es ist nothwendig, wenn man aus einer verdünnten wäfsrigen Auflösung der arsenichten Säure dieselbe durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik fällen will, zu der Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure zu setzen.

Das erhaltene Schwefelarsenik filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum und süfst es aus; darauf wird es bei sehr gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Ist man überzeugt, dafs in der Auflösung nur arsenichte Säure vorhanden war, so könnte man die Menge derselben aus dem Gewichte des erhaltenen Schwefelarseniks berechnen; indessen auch selbst in diesem Falle begeht man einen Fehler, weil das erhaltene Schwefelarsenik mehr Schwefel enthält, als es der Rechnung nach enthalten sollte, indem es mit Schwefel aus dem aufgelöst gewesenen Schwefelwasserstoff gemengt ist. Vermuthet man indessen, dafs neben der arsenichten Säure etwas Arseniksäure vorhanden war, so mufs das gebildete Schwefelarsenik stets näher untersucht werden, was auch aus dem so eben angeführten Grunde anzurathen ist, wenn blofs arsenichte Säure in der Flüssigkeit vorhanden ist. Dies geschieht am besten auf folgende Weise: Man schüttet davon, wenn es getrocknet und gewogen worden ist, so viel, wie man vom Filtrum trennen kann, in einen Kolben oder in ein geräumiges Becherglas, und wägt das

rückständige Filtrum wieder, wodurch man die Menge des Schwefelarseniks, die zur Untersuchung angewandt wird, erfährt. Darauf übergiefst man dasselbe mit Königswasser und läfst es damit digeriren. Die Einwirkung der Säure auf das fein zertheilte Schwefelarsenik ist schon in der Kälte sehr heftig, weshalb man die Oxydation in nicht zu kleinen Gefäfsen bewerkstelligen mufs. Das Arsenik wird in Arseniksäure verwandelt; der Schwefel oxydirt sich zum Theil zu Schwefelsäure, zum Theil scheidet er sich als reiner Schwefel ab. Man würde die Digestion zu lange fortsetzen und das Königswasser öfters erneuern müssen, wenn man allen Schwefel vollständig in Schwefelsäure verwandeln wollte. Sobald daher der Schwefel sich zu einigen Klumpen vereinigt hat, filtrirt man ihn auf einem gewogenen Filtrum und süfst ihn aus; dann trocknet man ihn sehr vorsichtig und wägt ihn. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, und berechnet aus der Menge der erhaltenen, gut ausgesüfsten schwefelsauren Baryterde die Menge des darin enthaltenen Schwefels. Die schwefelsaure Baryterde ist wegen der Anwesenheit der Salpetersäure in der Auflösung sehr schwer auszuwaschen. — Beide Schwefelmengen geben die Menge des Schwefels in der angewandten Menge des Schwefelarseniks an. Der Verlust zeigt die Menge des Arseniks an, aus welcher man die Menge der arsenichten Säure berechnet.

Hierbei ist indessen die Vorsicht zu beobachten, dafs man nicht eher den unaufgelösten Schwefel filtrirt, als bis er ziemlich lange mit dem Königswasser digerirt hat. Die Farbe des Schwefelarseniks unterscheidet sich nicht sehr von der des Schwefels; bei einiger Erfahrung kann man indessen sehr gut durch die Farbe und das Ansehen des rückständigen Schwefels beurtheilen, ob er Schwefelarsenik enthält oder nicht.

Wenn man aus einer Flüssigkeit arsenichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik gefällt,

und dasselbe dem Gewichte nach bestimmt hat, so pflegt man oft die kleine Menge des eingemengten Schwefels vom Schwefelarsenik durch Behandlung mit Ammoniak zu trennen, wodurch letzteres aufgelöst wird, der Schwefel aber ungelöst zurückbleibt und seiner Menge nach bestimmt werden kann. — Es bleibt indessen nicht die ganze Menge desselben vollständig zurück, sondern ein Theil wird durch die Auflösung des Schwefelarseniks in Ammoniak aufgelöst.

Auf ähnliche Weise, wie die arsenichte Säure, wird auch durch Schwefelwasserstoffgas die Arseniksäure quantitativ in einer Auflösung bestimmt, im Fall dafs dies nicht auf die oben beschriebene Weise durch Bleioxyd geschehen kann; wie z. B., wenn die Auflösung Chlorwasserstoffsäure oder feuerbeständige Bestandtheile enthält. Die Arseniksäure wird indessen bei Weitem langsamer, als die arsenichte Säure, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Es gehört dazu eine weit längere Zeit, als zur Fällung irgend einer andern Substanz durch Schwefelwasserstoffgas. Auch bleibt eine weit bedeutendere Menge von dem gebildeten Schwefelarsenik in der schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit aufgelöst, als bei der Fällung der arsenichten Säure. Diese Menge kann indessen auch vollständig niedergeschlagen werden, wenn man das Ganze so lange einer Digestion bei sehr gelinder Wärme aussetzt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist.

Bei der Fällung keines Metalloxyds, vermittelst Schwefelwasserstoffgas, wird so viel Vorsicht erfordert, wie bei der der Arseniksäure. Wenn man das Schwefelarsenik vollständig gefällt zu haben glaubt, so ist es dennoch nothwendig, zu einem Theile der filtrirten Auflösung ungefähr ein gleiches Volum von Schwefelwasserstoffwasser zu setzen und die Flüssigkeit bedeckt stehen zu lassen, um zu sehen, ob sich nach längerer Zeit noch ein geringer Niederschlag von Schwefelarsenik bildet.

Weifs

Weiſs man gewiſs, daſs in der Auflösung nur Arseniksäure vorhanden war, so könnte man wohl aus dem Gewichte des Schwefelarseniks die Menge der Säure berechnen, weil es dann dieser entspricht; doch muſs man hierbei bedenken, daſs das gefällte Schwefelarsenik überschüssigen Schwefel enthalten muſs, welcher durch Zersetzung des aufgelöst gewesenen Schwefelwasserstoffs an der Luft niedergefallen ist. Da dies oft einige Procent betragen könnte, so ist es nothwendig, das erhaltene Schwefelarsenik zu untersuchen. Dies geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die Untersuchung des Schwefelarseniks, das durch Schwefelwasserstoffgas aus Auflösungen der arsenichten Säure gefällt worden ist.

Anstatt durch die verdünnte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu leiten, um den Gehalt an arsenichter Säure oder Arseniksäure zu bestimmen, kann man auch folgendes Verfahren beobachten: Man übersättigt die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, und versetzt sie mit einer hinreichenden Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wodurch Schwefelarsenik gebildet wird, das sich im Uebermaaſse des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks vollständig und leicht auflöst, es mag nun eine Schwefelungsstufe sein, die der arsenichten Säure, oder eine solche, die der Arseniksäure entsprechend zusammengesetzt ist. War die Auflösung sehr concentrirt, so verdünnt man dieselbe mit vielem Wasser, und setzt darauf vorsichtig so viel verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, bis daſs sie sehr schwach sauer ist. Unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas wird dann Schwefelarsenik niedergeschlagen. Man digerirt bei sehr gelinder Wärme die Flüssigkeit, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, und filtrirt das Schwefelarsenik davon ab. Es ist durchaus nothwendig, dieses Schwefelarsenik auf die Weise zu untersuchen, wie es so eben angeführt worden ist, weil es viel beigemengten Schwefel

enthält, der bei der Zersetzung des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks sich niedergeschlagen hat.

Diese Methode ist, wenigstens zur Bestimmung der Arseniksäure, der vorher erwähnten in vielen Fällen vorzuziehen, weil sie auf diese Weise leichter vollständig als Schwefelarsenik gefällt wird.

Wenn bei dieser Methode die Auflösung des Schwefelarseniks in Schwefelwasserstoff-Ammoniak vor der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure nicht mit sehr vielem Wasser verdünnt worden ist, und wenn man eine zu grofse Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, so erhält man nicht die ganze Menge des Arseniks als Schwefelarsenik. In vielen Fällen ist es besser, zur Zersetzung der Flüssigkeit, statt der Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure anzuwenden.

Die Methode, die arsenichte Säure und die Arseniksäure als Schwefelarsenik zu fällen, und aus dem erhaltenen Schwefelarsenik die Menge des Arseniks zu bestimmen, ist, aufser der weiter unten anzuführenden Methode von Berthier, fast die einzige, welche genügende Resultate giebt. Gewöhnlich fällt man die Arseniksäure durch Auflösungen von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd als arseniksaures Bleioxyd, und bestimmt aus dem Gewichte desselben die Menge der Arseniksäure. Diese Methode giebt aber Resultate, mit denen man selten zufrieden sein darf; ohnehin ist sie mit mehr Schwierigkeiten verknüpft, als die beschriebene Methode, wenn in der Auflösung noch andere Metalloxyde vorhanden sind. Da es ferner nothwendig ist, die Menge der Arseniksäure im gebildeten arseniksauren Bleioxyde noch zu bestimmen, wenn man Resultate haben will, die sich der Wahrheit nähern sollen, so ist diese Methode mit weit mehr Umständen verknüpft, als die quantitative Bestimmung des Arseniks als Schwefelarsenik.

Berthier hat eine andere Methode angegeben, die Arseniksäure quantitativ zu bestimmen, und zwar in Flüs-

sigkeiten, die nicht nur Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, sondern auch Schwefelsäure, und selbst auch gewisse feuerbeständige Bestandtheile enthalten können. Man löst eine genau gewogene Menge von reinem metallischen Eisen in der Wärme in Salpetersäure auf, mischt diese Auflösung des Eisenoxyds zu der Flüssigkeit, in welcher die Arseniksäure bestimmt werden soll, und fällt das Ganze durch ein Uebermaafs von Ammoniak. War die Menge des hinzugesetzten Eisenoxyds so grofs, dafs sie mit der Arseniksäure ein basisches Salz bilden kann, so wird alle Arseniksäure gefällt, da das zwei-drittel arseniksaure Eisenoxyd vom Ammoniak weder aufgelöst noch zersetzt wird. Der Niederschlag ist sehr schleimig und schwer auszuwaschen; wenn man indessen einen grofsen Ueberschufs von Eisenoxyd angewandt hat, so wird zwar das Volumen des Niederschlags vermehrt; er trägt aber dazu bei, das Auswaschen zu beschleunigen, weil der Niederschlag in demselben Verhältnisse weniger schleimig wird, und die Flüssigkeit und das Aussüfsungswasser besser durchläfst. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht. Hierbei mufs man im Anfange eine sehr gelinde Hitze anwenden, denn er enthält etwas Ammoniak, welches dadurch ausgetrieben wird. Wenn dies nicht geschieht, so kann durch eine zu plötzliche Hitze durch das Ammoniak etwas Arseniksäure zu arsenichter Säure reducirt werden und verloren gehen. Wenn in der Flüssigkeit Schwefelsäure enthalten war, so ist es anzurathen, den Niederschlag nach dem ersten Glühen und Wägen noch einmal zu glühen, um zu sehen, ob er dadurch nichts mehr an Gewicht verliert, weil es möglich ist, dafs bei einem zu kurze Zeit anhaltenden Glühen nicht alle Schwefelsäure vollkommen verjagt worden wäre.

Aus dem Gewichte des erhaltenen geglühten Niederschlags findet man die Menge der in der Auflösung enthalten gewesenen Arseniksäure; denn was derselbe

mehr wiegt, als das darin enthaltene Eisenoxyd, besteht aus Arseniksäure. Da die Menge des aufgelösten Eisens bekannt ist, so ist es auch die des Eisenoxyds; doch ist hierbei zu bemerken, dafs jedes geschmeidige Eisen noch eine geringe Menge Kohle enthält. Man kann annehmen, dafs der Kohlengehalt des gewöhnlichen geschmeidigen Eisens $\frac{1}{2}$ Procent beträgt, und dafs daher 100 Theile desselben nur 143,50 Theile Eisenoxyd statt 144,22 Theile geben.

Man mufs vermeiden, diese Methode anzuwenden, wenn in der arseniksäurehaltigen Flüssigkeit Metalloxyde enthalten sind, wenn sie auch von einem Ueberschusse von Ammoniak nicht gefällt werden. Auch Kalkerde, Strontianerde und Baryterde darf die Flüssigkeit nicht enthalten. Von den feuerbeständigen Bestandtheilen sind es fast nur die Alkalien, deren Gegenwart nicht nachtheilig wirkt.

Es ist nothwendig, keine zu geringe Menge von Eisenoxyd zur Flüssigkeit zu setzen, da das neutrale arseniksaure Eisenoxyd vom Ammoniak aufgelöst wird. Ein grofser Ueberschufs von Eisenoxyd hingegen ist, wie schon oben bemerkt wurde, vortheilhaft. Für zwei Theile Arseniksäure, die man in der Flüssigkeit vermuthet, kann man einen Theil Eisen anwenden.

Durch diese Methode kann auch die Menge der arsenichten Säure in einer Flüssigkeit bestimmt werden, nachdem dieselbe vermittelst Königswasser in Arseniksäure verwandelt worden ist.

Nur in besonderen Fällen ist die Methode von Berthier anzurathen. Sehr häufig fällt nicht die ganze Menge der Arseniksäure durch Ammoniak, sondern ein geringer Theil bleibt in demselben aufgelöst, besonders wenn viel davon angewandt worden ist. Man thut daher in den meisten Fällen besser, die Arseniksäure durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu bestimmen.

Trennung der arsenichten Säure und der Arseniksäure von den Oxyden des Chroms, des Titans, des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Die Trennung der arsenichten Säure oder der Arseniksäure von diesen Substanzen, die durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden können, geschieht durch dieses Gas. Man mufs die verdünnte Auflösung sauer machen, wozu in den meisten Fällen am besten sich Chlorwasserstoffsäure eignet, und das Gas so lange hindurch strömen lassen, bis sie vollständig damit gesättigt ist; darauf läfst man sie so lange bei sehr gelinder Wärme stehen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Das gefällte Schwefelarsenik wird filtrirt und auf die Weise bestimmt, wie es oben angeführt worden ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man die andern Substanzen. War Eisenoxyd in der Auflösung, so ist es durch das Schwefelwasserstoffgas in Eisenoxydul verwandelt worden.

Ist das Arsenik im regulinischen Zustande mit den Metallen jener genannten Oxyde verbunden, so wird die Legirung in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst; die Auflösung wird verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Es ist in diesem Falle die Behandlung der Legirung mit Salpetersäure in einigen Fällen der mit Königswasser vorzuziehen, weil durch Salpetersäure vorzüglich nur arsenichte Säure, durch Königswasser hingegen vorzüglich Arseniksäure gebildet wird, und letztere schwieriger durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird, als erstere. Hat man eine arsenikhaltige Legirung in der Hitze in Salpetersäure aufgelöst, so thut man gut daran, die Auflösung, wenn sie noch heifs ist, mit Wasser zu verdünnen, ehe sonst beim Erkalten arsenichte Säure in derselben herauskrystallisirt. Ueberhaupt hat die Anwendung der Salpetersäure den Nachtheil, dafs sie zu wenig arsenichte Säure auflöst. Ist da-

her in der metallischen Verbindung sehr viel Arsenik enthalten, so krystallisirt, ehe die ganze Menge derselben zersetzt worden ist, arsenichte Säure in der Flüssigkeit, und bedeckt den nicht zersetzten Theil, der dadurch gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird. Man ist daher gezwungen, in diesem Falle Königswasser anzuwenden.

Wenn Arsenik mit Metallen verbunden ist, welche, in sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht als Schwefelmetalle gefällt werden, wie mit Eisen, Nikkel, Kobalt, Zink und Mangan, und die Verbindung zugleich Spuren von Kupfer, Wismuth, oder von einem andern Metalle enthält, das, wie Arsenik selbst, aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall niedergeschlagen werden kann, so ist es am besten, durch die mit Wasser verdünnte saure Auflösung der Arsenikverbindung während einer sehr kurzen Zeit Schwefelwasserstoffgas hindurchzuleiten, oder zu derselben etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzuzusetzen; es fällt dadurch die geringe Menge von Schwefelkupfer, Schwefelwismuth u. s. w., mit etwas Schwefelarsenik verbunden, nieder. Man filtrirt diese, behandelt sie sogleich mit dem Filtrum mit Königswasser oder mit Salpetersäure, wodurch sie sich auflöst, und wobei etwas Schwefel abgeschieden werden kann, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, und setzt dann Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu. Schwefelkupfer, Schwefelwismuth u. s. w. bleiben dabei ungelöst, während Schwefelarsenik aufgelöst wird. Diese Auflösung kann man zu der sauren Auflösung setzen, aus welcher durch ferneres Hindurchleiten von Schwefelwasserstoffgas alles Arsenik als Schwefelarsenik gefällt wird.

Trennung der arsenichten Säure und der Arseniksäure von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums, so wie von den

vorher genannten Oxyden. — Von diesen Oxyden trennt man die Säuren des Arseniks durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Die Auflösung wird, wenn sie sauer ist, ammoniakalisch gemacht; darauf setzt man eine hinlängliche Menge Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu. Wenn die Menge des Arseniks sehr bedeutend ist, läfst man Alles bei gelinder Wärme längere Zeit mit einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak digeriren, und bedeckt so lange das Glas mit einer Glasplatte. Besser ist es, bei grofsen Quantitäten von Arsenik die Digestion bei etwas stärkerer Hitze in einem Kolben vorzunehmen, der mit einem Korke nicht ganz luftdicht verschlossen wird. Nach dem vollständigen Erkalten werden die unlöslichen Schwefelmetalle filtrirt und mit Wasser ausgesüfst, zu dem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Aus diesen Schwefelmetallen bestimmt man dann die Quantität der Oxyde nach Methoden, die im Vorhergehenden angeführt sind. Die abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure schwach sauer, nachdem sie vorher mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt worden ist, und läfst sie so lange bei gelinder Wärme digeriren, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, worauf alles aufgelöste Schwefelarsenik gefällt ist. Dies filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum, und bestimmt das Gewicht desselben. Man bestimmt dann in demselben die Menge des Schwefels, und findet daraus die des Arseniks. — Die Trennung des Arseniks von den angeführten Metallen geschieht indessen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht vollständig, wenn man nicht die darin unlöslichen Schwefelmetalle gehörige Zeit damit hat digeriren lassen.

Auf dieselbe Weise kann man auch von den Säuren des Arseniks die Oxyde des Mangans, des Eisens, des Zinks und des Kobalts trennen, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Am-

moniak nicht aufgelöst werden. Man zieht manchmal diese Methode der vor, nach welcher man Schwefelwasserstoffgas durch die saure Auflösung streichen läfst, um das Arsenik von den genannten Oxyden zu trennen. Aber auch in diesem Falle mufs man die unlöslichen Schwefelmetalle gehörig mit dem Ueberschusse von Schwefelwasserstoff-Ammoniak digeriren lassen, weil sie sonst noch kleine Mengen von Schwefelarsenik enthalten können. Hat man auf diese Weise die Oxyde des Eisens von den Säuren des Arseniks getrennt, so geschieht es manchmal, dafs bei der Auflösung des Schwefeleisens in Chlorwasserstoffsäure sehr kleine Mengen von Schwefelarsenik ungelöst zurückbleiben; dies ist indessen nicht der Fall, wenn die Digestion mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak mit gehöriger Vorsicht geschehen ist.

Auch die Alkalien und selbst die Erden pflegt man wohl manchmal durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von den Säuren des Arseniks zu trennen. Bevor man dies Reagens anwendet, macht man die Auflösung, wenn sie sauer ist, durch Ammoniak alkalisch. Durch Chlorwasserstoffsäure schlägt man dann das Schwefelarsenik nieder; in der vom Schwefelarsenik abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Alkali oder die Erde.

Man pflegt oft, wenn arseniksaure Metalloxyde in Säuren aufgelöst sind, durch ein Uebermaafs von reiner Kalilösung die Metalloxyde zu fällen. Diese Methode darf aber nie angewandt werden, wenn man ein Resultat erhalten will, das der Wahrheit sich nähern soll. Wenn auch eine Base durch Alkalien, es mögen nun reine oder kohlensaure sein, vollständig aus ihren Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder anderen flüchtigen Säuren gefällt wird, so geschieht dies nicht, wenn Arseniksäure zugleich in der Auflösung enthalten ist. Setzt man so viel des Alkali's hinzu, dafs die Auflösung gerade gesättigt wird, so fällt das arseniksaure Salz nieder; setzt man mehr vom Alkali hinzu, so ent-

hält zwar der Niederschlag weniger Arseniksäure, aber fast nie kann man es durch den gröfsten Ueberschufs von Alkali dahin bringen, dafs alle Arseniksäure der Base vollständig entzogen wird.

Hat man indessen arseniksaure Verbindungen im trocknen Zustande zu untersuchen, welche eine Base enthalten, die im kohlensauren Alkali nicht auflöslich ist, so kann die Trennung derselben von der Arseniksäure auf die Weise geschehen, dafs man eine gewogene Menge der fein gepulverten arseniksauren Verbindung mit dem Dreifachen des Gewichts an trocknem kohlensauren Kali oder Natron in einem grofsen Platintiegel zusammenmengt und sie damit glüht. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, welches das entstandene arseniksaure und das überschüssige kohlensaure Alkali auflöst, während die Oxyde, die mit der Arseniksäure verbunden waren, ungelöst zurückbleiben. Man süfst diese aus, und bestimmt das Gewicht derselben. In fast allen Fällen ist es indessen besser, dieselben in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und sie durch Ammoniak oder andere Fällungsmittel niederzuschlagen, weil sie oft kleine Mengen des feuerbeständigen Alkali's enthalten können, die durch Auswaschen nicht davon zu trennen sind.

Die Menge der Arseniksäure, die mit den Oxyden verbunden war, ergiebt sich nach Bestimmung der letztern durch den Verlust; man kann indessen auch die Menge derselben in der von den unlöslichen Basen abfiltrirten Flüssigkeit vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder, nachdem dieselbe sauer gemacht worden ist, durch Schwefelwasserstoffgas bestimmen.

Auf diese Weise lassen sich Verbindungen der Arseniksäure mit den Oxyden des Mangans, des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Nickels, des Kupfers und anderer Metalle untersuchen. Wenn indessen die Verbindung Thonerde enthält, so kann dieselbe auf diese Weise nicht von der Arseniksäure getrennt werden.

Auch wenn Arsenik im metallischen Zustande mit Metallen verbunden ist, deren Oxyde im kohlensauren Alkali unauflöslich sind, wie Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Zink, Kupfer u. s. w., so kann man diese Verbindungen auf eine für die Analyse sehr vortheilhafte Weise zersetzen, wenn man eine gewogene Menge derselben im fein gepulverten Zustande mit dem dreifachen Gewichte von kohlensaurem Natron und von eben so viel salpetersaurem Kali innig mengt, und dieses Gemenge in einem Porcellantiegel, oder, wenn die Menge des Arseniks nicht zu grofs ist, in einem Platintiegel, auf dessen Boden man etwas kohlensauren Natron gelegt hat, über der Spirituslampe schmilzt. Das Schmelzen geschieht ohne Feuererscheinung und unter mäfsigem Aufblähen der Masse. Nach dem Erkalten wird die geschmolzene Masse mit heifsem Wasser behandelt, wodurch arseniksaures Kali aufgelöst wird, während das Oxyd des Metalles, welches mit dem Arsenik verbunden war, ungelöst zurückbleibt. Nach dem Aussüfsen löst man das Metalloxyd in Chlorwasserstoffsäure auf, und bestimmt die Menge desselben nach Methoden, welche im Vorhergehenden angegeben sind. — Wöhler (Poggendorff's Annalen, Bd. XXV. S. 302.) hat sich dieser Methode bedient, um eine Verbindung von Arsenik und Nickel zu untersuchen.

In der Auflösung des arseniksauren Alkali's kann man noch die Menge des Arseniks bestimmen, indem man dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure sauer macht, und aus ihr, vermittelst Schwefelwasserstoffgas, Schwefelarsenik fällt. Hierbei ist indessen zu bemerken, dafs wenn die Metallverbindung so viel Arsenik enthält, dafs sie beim Erhitzen in einem Kölbchen einen Theil davon verliert, man, auch bei vorsichtiger Behandlung mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali, es nicht vermeiden kann, dafs während des Schmelzens sich nicht ein Theil des Arseniks verflüchtigt. Bei der Analyse dieser Arsenikverbindungen nach der angeführten Methode thut man daher besser,

den Gehalt des Arseniks aus dem Verlust zu bestimmen. Enthält indessen die Verbindung weniger Arsenik, und giebt sie nichts davon beim Erhitzen in einem Kölbchen ab, so verliert man beim Schmelzen nichts vom Arsenik, und der Gehalt desselben kann in der Analyse bestimmt werden.

Enthält die Verbindung aufser Arsenik noch Schwefel, Phosphor, oder andere diesen ähnliche Substanzen, so löst, bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, dieses, aufser arseniksaurem Alkali, auch schwefelsaures oder phosphorsaures Alkali auf.

Manchmal sucht man auch die Arseniksäure auf die Weise von Basen zu trennen und quantitativ zu bestimmen, dafs man die arseniksaure Verbindung in Salpetersäure auflöst, darauf eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyde hinzusetzt, und Alles vorsichtig bis zur Trocknifs abdampft; die überschüssige Salpetersäure wird dadurch verjagt, und von der trocknen Masse löst sich nur das überschüssig hinzugesetzte salpetersaure Bleioxyd und die früher an Arseniksäure, jetzt aber an Salpetersäure gebundene Base in Wasser auf, während das arseniksaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt. Man berechnet aus dem Gewichte des arseniksauren Bleioxyds die Menge der Arseniksäure gewöhnlich auf die Weise, dafs man die Verbindung als neutral annimmt. Diese Annahme ist indessen nicht richtig; man mufs wenigstens die Menge des Bleioxyds im erhaltenen arseniksauren Bleioxyd bestimmen. Auch mufs man, um die Menge der Base zu finden, erst aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Bleioxyd entfernen. — Man sieht hieraus, dafs diese Methode nicht verdient angewandt zu werden, wie dies schon oben erörtert worden ist.

Trennung der Arseniksäure und der arsenichten Säure von dem Bleioxyd, der Baryterde, der Strontianerde und der Kalkerde. — Diejenigen Basen, die mit Schwefelsäure Verbindungen

bilden, die in Wasser oder in schwachem Weingeist unlöslich sind, können von der Arseniksäure auf eine sehr leichte und sichere Art getrennt und ihrer Menge nach bestimmt werden. Diese Basen sind: Baryterde, Kalkerde, Strontianerde und Bleioxyd. Sind diese Basen an Arseniksäure gebunden, und hat man die Verbindung im festen Zustande zu untersuchen, so bestimmt man erst das Gewicht derselben. Enthält sie Wasser, so mufs sie vor dem Wägen geglüht werden. Man übergiefst sie darauf im gepulverten Zustande mit Schwefelsäure, und digerirt sie damit einige Zeit. Darauf setzt man, wenn die Base nur Baryterde ist, Wasser hinzu, filtrirt die schwefelsaure Baryterde ab, süfst sie aus, bestimmt das Gewicht derselben, und berechnet daraus den Gehalt an Baryterde; die Menge der Arseniksäure findet man dann sehr genau durch den Verlust. Ist die Base Kalkerde, Strontianerde oder Bleioxyd, so setzt man zu der Verbindung, wenn sie durch Schwefelsäure zersetzt worden ist, nicht Wasser, sondern Weingeist; in diesem sind die schwefelsauren Verbindungen dieser Basen unlöslich; die ausgeschiedene Arseniksäure und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure lösen sich aber darin auf. Man filtrirt die schwefelsauren Salze, süfst sie mit Weingeist aus, bestimmt dann das Gewicht derselben, und berechnet daraus die Quantität der Basen. Die Menge der Arseniksäure findet man durch den Verlust. Da die Basen im schwefelsauren Zustande sehr genau bestimmt werden können, so ist es nur in wenigen Fällen anzurathen, in der von den schwefelsauren Basen abfiltrirten Auflösung die Arseniksäure zu bestimmen, zumal wenn diese Alkohol enthält.

Ehe man indessen diese arseniksauren Verbindungen mit Schwefelsäure digerirt, ist es gut, sie vorher mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, worin die neutralen und basischen arseniksauren Salze alle auflöslich sind; auch die sauren arseniksauren Verbindungen lösen sich darin

auf, doch nur, wenn sie getrocknet sind. Die meisten sauren arseniksauren Verbindungen, deren Basen Erden oder Metalloxyde sind, werden von concentrirter Chlorwasserstoffsäure nach dem Glühen oft nicht aufgelöst. Diese können nur zersetzt werden, wenn man sie in einer Platinschale im gepulverten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure siedet und ziemlich lange mit dem Sieden anhält; doch mufs dieses nicht so lange fortgesetzt werden, bis alle Schwefelsäure verraucht ist. Uebergiefst man nach dem Erkalten die Masse mit Wasser, so löst sie sich vollkommen darin auf, wenn die Base nicht eine von denen ist, die unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit der Schwefelsäure bilden.

Die Verbindungen der arsenichten Säure mit den vier genannten Basen können ebenfalls sehr genau untersucht werden. Nach dem Trocknen wägt man sie, am besten in einer kleinen tarirten Platinschale oder Platintiegel, und übergiefst sie mit reiner Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke. Das Ganze wird bei sehr schwacher Hitze, bei welcher die Säure selbst nicht zum gelindesten Kochen kommen darf, abgedampft, und darauf die trokkene Masse bis zum anfangenden Glühen erhitzt, worauf sie gewogen wird. Man kann das Erhitzen und Wägen wiederholen, um zu sehen, ob das Gewicht der oxydirten Masse dasselbe bleibt. Erhitzt man dieselbe zu stark, so könnte von derselben bisweilen etwas Arseniksäure als arsenichte Säure und Sauerstoff verflüchtigt werden. Die erhaltene geglühte arseniksaure Verbindung wird durch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure auf die Weise zersetzt, wie es so eben erwähnt worden ist. Nach Wägung der schwefelsauren Erde kann man alle Bestandtheile der arsenichtsauren Verbindung, auch den Gehalt an Wasser, das in allen arsenichtsauren Salzen enthalten ist, bestimmen. Das Gewicht der schwefelsauren Erde giebt die Menge der Base; zieht man dieses von der Menge der oxydirten geglühten arseniksauren Masse ab,

so erhält man die Menge der Arseniksäure in derselben, aus der man die der arsenichten Säure in der Verbindung berechnet. Was die angewandte Menge der arsenichtsauren Verbindung mehr beträgt, als die Menge der Base und der berechneten arsenichten Säure, besteht in Wasser.

Trennung des Arseniks in Legirungen von andern Metallen. — Hat man eine Verbindung von regulinischem Arsenik mit andern Metallen zu untersuchen, so kann man die meisten dieser Metalle von dem Arsenik durch Chlor auf die Weise trennen, wie das Antimon dadurch von Metallen geschieden wird, deren Chlorverbindungen nicht flüchtig sind; die Beschreibung dieser Methode findet man S. 270. Die regulinischen Arsenikverbindungen lassen sich indessen nicht so leicht durch Chlor zersetzen, wie die Verbindungen, welche Schwefelarsenik und Schwefelantimon mit andern Schwefelmetallen bilden, von deren Zerlegung durch Chlor weiter unten beim Schwefel gesprochen werden soll. Wenn man von mancher Arsenikverbindung auch nur einige Grammen zur Untersuchung angewandt, und Chlor über die erwärmte Verbindung einen Tag hindurch hat streichen lassen, so ist oft noch ein Theil derselben unzersetzt in der Glaskugel geblieben. Behandelt man daher die nicht flüchtigen Chlormetalle mit Wasser, um sie darin aufzulösen, wenn sie darin auflöslich sind, so bleibt der unzersetzte Theil der Verbindung ungelöst zurück; die Menge desselben mufs dann bestimmt und vom Gewichte der angewandten Quantität abgezogen werden. Wegen der langsamen Zersetzbarkeit der Arsenikmetalle ist die Untersuchung durch Chlor nur dann vorzüglich anwendbar, wenn die Metalle von der Art sind, dafs ihre Oxyde weder durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von den Säuren des Arseniks getrennt werden können. Ist dies indessen der Fall, so löst man die metallische Arsenikverbindung in Salpetersäure oder in Königswasser auf.

Trennung des Arseniks vom Zinn. — Die Trennung des Zinnes vom Arsenik ist mit Schwierigkeiten verbunden, die bis jetzt noch nicht überwunden sind. Man kennt noch keine sichere Trennungsart beider Metalle.

Trennung des Arseniks vom Antimon. — Die Trennung des Antimons vom Arsenik ist gleichfalls mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Sind indessen beide Metalle im regulinischen Zustande mit einander vereinigt, so kann man schon durch bloſses Erhitzen beim Ausschluſs der atmosphärischen Luft das Arsenik vom Antimon trennen, indem das Arsenik von diesem abdestillirt wird. Diese Methode ist bei der Trennung des Arseniks von andern Metallen nicht anwendbar, weil diese in der Glühhitze gewöhnlich einen Theil, oft aber auch die ganze Menge des mit ihnen verbundenen Arseniks zurückbehalten, der auch dann oft nur zum kleinsten Theile durch Rösten an der Luft wegzutreiben ist.

Um Antimon von Arsenik zu trennen, ist es am besten, die Legirung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zu glühen. Man kann sich dazu eines solchen Apparats bedienen, wie S. 116. abgebildet ist; wenn die Menge des Arseniks bedeutend ist, muſs man hierbei darauf sehen, daſs die hintere Glasröhre, welche an die Glaskugel *g* angelöthet ist, nicht von zu geringem Durchmesser ist. Sobald der Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Glaskugel *g*, und fährt mit dem Erhitzen so lange fort, als sich noch metallisches Arsenik in der hintern Glasröhre absetzt. Mit einer kleinen Spirituslampe treibt man das Arsenik immer weiter aus der Röhre fort, bis sie rein davon ist. Wenn das Arsenik vollständig aus der Röhre getrieben ist, läſst man die Glaskugel erkalten, während das Wasserstoffgas noch immer dadurch geleitet wird. Darauf wägt man diese mit dem zurückgebliebenen metallischen Antimon, und findet so die Menge des Arseniks durch den Verlust. Es ist hierbei nothwendig, keine zu starke Hitze zu geben, da-

mit sich nicht etwas Antimon mit verflüchtigt. Uebrigens versteht es sich von selbst, dafs man, der Gesundheit wegen, bei diesem Versuche sehr vorsichtig sein mufs, um nicht etwas von den Arsenikdämpfen einzuathmen. Der Versuch mufs daher auch nicht in einem Zimmer des Laboratoriums, sondern unter einem Rauchfange angestellt werden. — Fast alles in der Natur, unter dem Namen Scherbenkobalt, vorkommende Arsenik enthält kleine Quantitäten von Antimon, die auf die so eben beschriebene Weise bestimmt werden können.

Sind indessen Antimon und Arsenik in einer Flüssigkeit aufgelöst, oder sind beide Metalle im festen Zustande noch mit andern Substanzen verbunden, so dafs die so eben beschriebene Methode der Scheidung nicht angewandt werden kann, so müssen beide Metalle auf eine andere Weise von einander getrennt werden. Man verdünnt dann die Auflösung beider mit einer hinreichenden Menge Wasser, weshalb man sie vorher mit Weinsteinsäure versetzt, weil sie sonst durch's Verdünnen würde milchicht werden. Besteht die zu untersuchende Verbindung aus regulinischen Metallen, so mufs man sie in Königswasser auflösen, die Auflösung mit Weinsteinsäure versetzen und darauf mit Wasser verdünnen. Durch die verdünnte Auflösung leitet man dann so lange Schwefelwasserstoffgas, bis sie vollständig damit gesättigt ist, und erwärmt sie darauf sehr gelinde, damit die Schwefelmetalle sich vollständig ausscheiden können. Wenn in der Auflösung Arseniksäure enthalten ist, so sieht man deutlich, dafs zuerst das Schwefelantimon, und später erst das Schwefelarsenik gefällt wird, so dafs zuerst eine oranienrothe Schicht entsteht, die nachher von einer hellgelben Schicht bedeckt wird. Es ist daher nöthig, durch fleifsiges Umrühren mit einem Glasstabe beide mit einander gut zu mengen, ehe man sie filtrirt.

Das Filtriren geschieht durch ein gewogenes Filtrum, auf welchem man die Schwefelmetalle bei höchst gelinder

der Wärme so lange trocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlieren. Wenn nun das Gewicht der Schwefelmetalle bestimmt ist, schüttet man einen beliebigen Theil davon, etwa die Hälfte, in ein Becherglas; darauf erwärmt man das rückständige Schwefelmetall mit dem Filtrum wiederum höchst gelinde, und wägt es, wodurch sich die Menge der Schwefelmetalle ergiebt, die zur weiteren Untersuchung genommen wird. Diese oxydirt man in dem Becherglase sehr vorsichtig durch Königswasser; am besten geschieht dies auf die Weise, wie es S. 261. beim Oxydiren des Schwefelantimons angegeben ist. Die Auflösung derselben versetzt man darauf mit Weinsteinsäure und verdünnt sie mit Wasser; hat sich Schwefel hierbei abgeschieden, so filtrirt man diesen von der Flüssigkeit ab, und bestimmt die Menge desselben. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum die gebildete Schwefelsäure. Aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde berechnet man den darin befindlichen Gehalt an Schwefel, zu welchem man noch die Menge Schwefel hinzurechnet, welche durch das Königswasser nicht oxydirt worden ist. Wenn man nun so den Gehalt an Schwefel in einer gewogenen Menge der Schwefelmetalle bestimmt hat, ergiebt sich das gemeinschaftliche Gewicht des Antimons und des Arseniks leicht.

Ein anderer Theil der erhaltenen Schwefelmetalle wird in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas auf eine ähnliche Weise behandelt, wie das Schwefelantimon, wenn darin die Menge des Antimons bestimmt werden soll. Die nähere Beschreibung findet man S. 263. Man wägt eine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und füllt sie mit einer beliebigen Menge der erhaltenen getrockneten Schwefelmetalle an; darauf reinigt man die Glasröhren mit der Fahne einer Feder sehr sorgfältig, und wägt das Ganze von Neuem, wodurch man die Menge der Schwefelmetalle erfährt, die zum

Versuche angewandt wird. Wenn der Apparat zusammengesetzt und mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Kugel erst allmählig und dann stärker. Es entweicht zuerst der überschüssige Schwefel des Schwefelantimons; darauf sublimirt sich Schwefelarsenik, von dem ein Theil durch die Einwirkung des Wasserstoffgases in metallisches Arsenik verwandelt wird. Man trägt Sorge, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe alles Sublimirte aus der Röhre zu treiben. Sehr nothwendig ist es, die Glaskugel nicht zu lange stark zu erhitzen, weil sonst mit dem sublimirten Arsenik leicht auch Antimon fortgehen kann; doch darf man wiederum keine zu schwache Hitze geben, weil dann die Reduction nicht vollständig geschieht. Das zurückgebliebene Antimon wird gewogen.

Wenn man die gehörige Vorsicht beobachtet, giebt diese Methode ein Resultat, mit welchem man zufrieden sein mufs, obgleich es nicht vollkommen genau ist; es weicht jedoch gewöhnlich nur um ein halbes Procent von der Wahrheit ab.

Da man auf diese Weise den Antimongehalt in den erhaltenen Schwefelmetallen erfährt, und durch einen andern Versuch schon den Schwefelgehalt in denselben bestimmt hat, so ergiebt sich die darin befindliche Menge Arsenik durch den Verlust.

Diese Methode, Arsenik von Antimon zu trennen, ist andern Methoden, die man zur Scheidung beider Metalle oder der Oxyde beider vorgeschlagen hat, vorzuziehen, denn diese geben Resultate, die sich mehr von der Wahrheit entfernen. — Es ist übrigens nöthig, das Schwefelarsenik in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas von dem Antimon abzutreiben, weil bei einer gewöhnlichen Destillation eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelantimon mit dem Schwefelarsenik verflüchtigt wird.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs man bei der angeführten Methode Sorge tragen mufs, nichts

von den Arsenikdämpfen einzuathmen; auch versteht es sich, dafs die Operation unter einem Rauchfange, und nicht in einem Zimmer des Laboratoriums angestellt werden mufs.

Man sieht ein, dafs nach dieser Methode der geringste Gehalt an Antimon im Schwefelarsenik leichter aufgefunden und gewogen werden kann, als sich ein geringer Gehalt an Arsenik im Schwefelantimon bestimmen läfst.

Gewöhnlich sucht man das Arsenik vom Antimon auf eine andere Weise zu trennen. Man behandelt die gepulverte Legirung mit Salpetersäure so lange, bis sie vollständig oxydirt worden ist, verdünnt darauf das Ganze mit Wasser, und filtrirt das in der Salpetersäure unlösliche Antimonoxyd von der aufgelösten arsenichten Säure ab. Diese Auflösung versetzt man noch mit ein wenig Ammoniak, womit man dieselbe genau sättigen mufs, um die geringe Menge des aufgelösten Antimonoxyds zu fällen. Oder man behandelt auch die gepulverte Legirung von Antimon und Arsenik mit Königswasser, dampft die saure Auflösung, zur Verjagung der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, bis zur Trocknifs ab, ohne dabei die Masse zu stark zu erhitzen, und trennt die gebildete Antimonsäure von der Arseniksäure durch Wasser. Die kleine Menge der aufgelösten Antimonsäure fällt man aus der Auflösung dadurch, dafs man dieselbe genau mit Ammoniak sättigt. — Beide Methoden geben indessen deshalb keine genauen Resultate, weil in dem erhaltenen ungelösten Antimonoxyd oder der antimonichten Säure eine nicht unbeträchtliche Menge von arsenichter Säure oder von Arseniksäure zurückbleibt. Sie können daher bei quantitativen Analysen nicht angewandt werden, sondern nur bei qualitativen Untersuchungen zur Entdeckung eines Arsenikgehalts in Antimonverbindungen mit Vortheil gebraucht werden.

Hat man eine regulinische Verbindung von Arsenik

und Antimon mit andern Metallen, oder haben sich die Oxyde beider mit denen anderer Metalle verbunden, so löst man die Verbindung in Königswasser, oder wenn sie oxydirt ist, in Chlorwasserstoffsäure auf, setzt zu der Auflösung Weinsteinsäure, und verdünnt sie mit Wasser. Darauf fällt man das Antimon und das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas, wenn nämlich die andern Metalle aus sauren Auflösungen durch dieses Gas nicht gefällt werden. Die vom Schwefelantimon und Schwefelarsenik abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, und fällt aus ihr die übrigen Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak; denn die Gegenwart der Weinsteinsäure hindert, dafs sie durch andere Fällungsmittel niedergeschlagen werden können. Am schwersten ist es dann, das Nickel zu fällen, da bekanntlich die Fällung desselben durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft ist. — Sind hingegen die mit dem Antimon und Arsenik verbundenen Metalle aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällbar, so mufs die Trennung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak geschehen.

Bestimmung der Mengen von arsenichter Säure und von Arseniksäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Die Trennung und quantitative Bestimmung der arsenichten Säure und der Arseniksäure, wenn beide zusammen in einer Flüssigkeit enthalten sind, ist mit solchen Schwierigkeiten verbunden, dafs sie noch nicht überwunden worden sind. Man könnte zwar das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas fällen, und durch die Analyse des erhaltenen Schwefelarseniks die Menge des Sauerstoffs und des Arseniks berechnen, welche in den Säuren zusammengenommen enthalten sind, woraus sich wohl berechnen liefse, wie viel davon zur arsenichten Säure, und wie viel zur Arseniksäure gehört habe; man mufs indessen bedenken, dafs das so erhaltene Resultat sehr weit von der Wahrheit entfernt sein

mufs, weil mit dem Schwefelarsenik zugleich auch noch freier Schwefel durch Zersetzung des aufgelösten Schwefelwasserstoffs niederfällt, wodurch alle Berechnung unsicher wird.

XL. Tellur.

Bestimmung des Tellurs, der tellurichten Säure und der Tellursäure. — Ist das Tellur in einer Auflösung als tellurichte Säure enthalten, und will man es quantitativ bestimmen, so thut man am besten, es durch schweflichte Säure zu reduciren. Das reducirte Tellur wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, sorgfältig bei gelinder Hitze getrocknet und, wenn es durch erneuertes Trocknen an Gewicht nichts mehr verliert, gewogen. Statt einer Auflösung von schweflichter Säure in Wasser, wendet man lieber eine Auflösung von schweflichtsaurem Ammoniak oder Natron an. Hat man eine alkalische Auflösung der tellurichten Säure, so macht man sie durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und setzt so viel von dieser Säure hinzu, dafs die anfangs gefällte tellurichte Säure in dem Uebermaafse der Säure sich wieder auflöst. Die saure Auflösung erwärmt man in einer Flasche oder Kolben, ohne sie bis zum Kochen zu bringen; darauf setzt man nach und nach etwas von der Auflösung des schweflichtsauren Alkali's hinzu. Das Tellur scheidet sich dann als ein schwarzes, voluminöses Pulver ab. Man mufs hierbei darauf sehen, dafs die Auflösung immer freie schweflichte Säure, so wie auch freie Chlorwasserstoffsäure, und zwar nicht zu viel von letzterer enthält, aber doch wenigstens so viel, dafs keine tellurichte Säure als Hydrat gefällt wird, wenn die Auflösung des schweflichtsauren Salzes hinzugefügt wird; in diesem Falle bleibt das Gefällte unzersetzt. Je concentrirter die Flüssigkeit, desto schneller und vollständiger geschieht die Fällung. Setzt man das schweflichtsaure Alkali zur kalten Flüssigkeit, so

bleibt sie zuerst klar und farblos, und erst nach einiger Zeit fängt sie an sich zu bräunen und schwarzes Tellur auszuscheiden.

Es dauert lange, ehe durch die schweflichte Säure die ganze Menge der tellurichten Säure als metallisches Tellur gefällt wird. Man thut, nach Berzelius, am besten, die Flüssigkeit, wenn sie hinreichend concentrirt ist, mehrere Tage an einem warmen Orte in der verkorkten Flasche mit einem Ueberschusse von schweflichter Säure zu digeriren. Man filtrirt darauf das Metall, während die Flüssigkeit nach schweflichter Säure riecht. Man mufs es nie unbedeckt, auch nur während einiger Augenblicke ehe es ausgesüfst worden ist, auf dem Filtrum in Berührung mit atmosphärischer Luft lassen, weil es sonst, bei Gegenwart von etwas Chlorwasserstoffsäure, bald oxydirt wird und etwas Chlortellur bildet, das aufgelöst die früher durchfiltrirte Flüssigkeit, welche freie schweflichte Säure enthält, trübt, indem diese die aufgelöste tellurichte Säure reducirt. Es ist daher besser, die klare Flüssigkeit aus der Flasche durch's Filtrum zu giefsen, und das Tellur mit Wasser, das schweflichte Säure enthält, in der Flasche erst etwas auszusüfsen, ehe man es auch auf's Filtrum bringt.

Nach der Reduction der tellurichten Säure, vermittelst schweflichter Säure, mufs man nie die Vorsicht unterlassen, die vom reducirten Tellur abfiltrirte saure Flüssigkeit noch einmal zu erwärmen, um durch einen neuen Zusatz von schweflichtsaurem Alkali sich bestimmt zu überzeugen, dafs alles Tellur vollständig aus der Flüssigkeit ausgeschieden worden sei. Es ist dies sehr häufig nicht der Fall, wenn man nicht längere Zeit die Auflösung der tellurichten Säure mit dem schweflichtsauren Alkali erwärmt hat.

Enthielt die Auflösung der tellurichten Säure Salpetersäure, so ist das erhaltene Resultat unsicher, denn durch die ungebundene Salpetersäure kann leicht etwas reducirtes

Tellur wieder aufgelöst werden. Um dies zu vermeiden, mufs man vor dem Zusatze des schweflichtsauren Alkali's nach und nach Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung setzen, und diese durch Erhitzen so lange concentriren, bis durch die hinzugefügte Säure die Salpetersäure vollständig zerstört ist. Dafs dies geschehen ist, sieht man, wenn die Auflösung beim Erwärmen nur einen Geruch nach reinem Chlorwasserstoffgas entwickelt, das auch nicht entfernt nach Chlor riechen darf. Man verdünnt die concentrirte Auflösung mit etwas Wasser, und reducirt darauf das Tellur durch schweflichtsaures Alkali. — Man kann auch, nach Berzelius, die Salpetersäure aus der Flüssigkeit auf die Weise entfernen, dafs man dieselbe im Wasserbade abdunstet, bis sie vollständig zerstört worden ist. Wenn nun auch Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung enthalten ist, so geht durch's Abdampfen kein Chlortellur verloren, weil dasselbe bei dieser Temperatur noch nicht flüchtig ist.

Nach dem Trocknen schrumpft das Tellur sehr zusammen und nimmt ein sehr geringes Volumen ein.

Ist in einer Auflösung tellurichte Säure in andern Säuren aufgelöst, namentlich in Schwefelsäure, so könnte sie auf die Weise bestimmt werden, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft, und die trockene Masse in einem Platintiegel schmilzt, wodurch die Schwefelsäure verflüchtigt wird, und die tellurichte Säure im krystallinischen Zustande zurückbleibt. Ist in einer Auflösung das Tellur als Tellursäure enthalten, so wird dieselbe so lange in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, bis sie nicht mehr Chlorgas entwickelt, worauf sie in tellurichte Säure verwandelt worden ist, die auf die beschriebene Weise durch schweflichte Säure reducirt wird.

Man kann, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII. S. 598.), die Tellursäure auch unmittelbar in der Auflösung der tellursauren Salze als basisch

tellursaures Silberoxyd bestimmen. Man setzt zu der Auflösung salpetersaure Silberoxydauflösung in einem kleinen Ueberschusse, worauf man den Niederschlag in Ammoniak auflöst, die Flüssigkeit so weit abdampft, bis dafs das überschüssige Ammoniak entfernt ist, und nun das abgeschiedene basisch tellursaure Silberoxyd auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, worauf man es sorgsam trocknet. Es enthält 79,8 Th. Silberoxyd und 20,2 Th. Tellursäure. — Man erhält indessen auf diese Weise immer etwas Tellursäure zu wenig; indessen ist die Bestimmung doch hinreichend genau, um von der tellursauren Verbindung zu bestimmen, von welchem Sättigungsgrade sie ist.

Trennung der tellurichten Säure und der Tellursäure von den Oxyden des Chroms, des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Die tellurichte Säure wird aus ihren sauren verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als braunschwarzes Schwefeltellur gefällt; es kann hierdurch von den genannten Substanzen getrennt werden. Das gebildete Schwefeltellur wird abfiltrirt. Ist man überzeugt, dafs aufser Schwefeltellur kein anderes Schwefelmetall gefällt worden ist, so könnte man wohl das Schwefeltellur auf einem gewogenen Filtrum filtriren, und nach dem Trocknen das Gewicht desselben bestimmen, woraus sich dann die Menge der tellurichten Säure berechnen liefse. Oft aber ist ein Ueberschufs von Schwefel beim Schwefeltellur, besonders ist dies der Fall, wenn in der Auflösung Eisenoxyd enthalten war. Man mufs dann das gebildete Schwefeltellur noch nafs mit dem Filtrum mit Königswasser digeriren, wodurch das Tellur oxydirt wird, während der Schwefel sich theils ausscheidet, theils in Schwefelsäure verwandelt. Man digerirt so lange, bis der ausgeschiedene Schwefel von ganz gelber Farbe ist; dann filtrirt man die Auflösung, entfernt die darin

befindliche Salpetersäure auf die oben erwähnte Art, und reducirt das Tellur durch schweflichtsaures Alkali.

Ist Tellursäure mit den genannten Substanzen verbunden und von ihnen zu scheiden, so wird dieselbe durch Behandlung vermittelst Chlorwasserstoffsäure zuvor in tellurichte Säure verwandelt. Die Tellursäure kann zwar ebenfalls durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, doch geschieht dies so langsam und unvollständig, dafs man es vorziehen mufs, die Tellursäure zuvor zu tellurichter Säure zu reduciren.

Wenn regulinisches Tellur mit den Metallen der Oxyde verbunden ist, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, so löst man die metallische Verbindung in Salpetersäure oder Königswasser auf, und behandelt die mit Wasser verdünnte Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas. Zum Auflösen der Verbindung mufs man starke Salpetersäure anwenden, weil es manchmal möglich sein kann, dafs bei der Behandlung mit schwacher Salpetersäure eine geringe Entwickelung von Tellurwasserstoffgas statt finden könnte.

Aufser durch Schwefelwasserstoffgas, kann die tellurichte Säure von den genannten Oxyden leichter noch durch schweflichte Säure, oder durch schweflichtsaures Alkali in der sauren Auflösung getrennt werden, da jene Oxyde durch diese Reagentien nicht gefällt werden. Hat man die metallischen Verbindungen des Tellurs mit den Metallen dieser Oxyde in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst, so hat man vor der Fällung des Tellurs nur dafür zu sorgen, dafs die Salpetersäure in der Auflösung so viel wie möglich entfernt werde. — Das reducirte Tellur enthält bisweilen sehr kleine Mengen von den Metallen, von denen es vermittelst schweflichtsauren Alkali's getrennt wurde, doch ist diese Menge sehr unbedeutend.

In der vom reducirten Tellur abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die darin enthaltenen Oxyde nach

Methoden, die im Vorhergehenden angeführt worden sind.

Trennung der tellurichten Säure und der Tellursäure von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Die tellurichte Säure und die Tellursäure werden von diesen Oxyden durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt; man setzt dies im Uebermaafse zu der Auflösung, welche vorher durch Ammoniak übersättigt sein mufs, und läfst sie damit bei gelinder Wärme längere Zeit digeriren. Hierdurch wird Schwefeltellur aufgelöst, während die Schwefelverbindungen der anderen Metalle ungelöst zurückbleiben. Obgleich das Schwefeltellur leicht im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich ist, so ist es doch gut, die darin unlöslichen Schwefelmetalle längere Zeit mit einem Ueberschusse desselben bei sehr gelinder Wärme digeriren zu lassen.

Ist metallisches Tellur mit den Metallen jener Oxyde verbunden, so wird die Verbindung in Königswasser aufgelöst, darauf mit Ammoniak übersättigt und eben so behandelt. Aus der Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt man das Schwefeltellur durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure, oder durch Essigsäure; darauf filtrirt man das Schwefeltellur, oxydirt es durch Königswasser, und reducirt aus der Auflösung desselben das Tellur auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist. — Auf dieselbe Weise können übrigens auch noch die Oxyde des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans von der tellurichten Säure getrennt werden.

Auch von einigen wenigen der oben genannten Oxyde kann die tellurichte Säure in Auflösungen vermittelst schweflichter Säure oder schweflichtsauren Alkali's getrennt werden, wenn diese Oxyde nämlich nicht dadurch reducirt werden, oder nicht mit der entstehenden Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden, wie das Bleioxyd. Von

den genannten Oxyden sind es daher nur die des Wismuths und des Cadmiums von denen auf diese Weise die tellurichte Säure geschieden werden könnte; doch auch bei der Trennung der tellurichten Säure vom Wismuthoxyd ist diese Methode nicht anzurathen, weil, nach Berzelius, mit dem reducirten Tellur eine nicht unbedeutende Menge von Wismuth niedergeschlagen wird.

Vermittelst Kaliauflösung kann die tellurichte Säure nicht von den Oxyden getrennt werden, die in einem Ueberschusse derselben unauflöslich sind. Mit den Oxyden wird zugleich viel tellurichte Säure gefällt.

Von dem Silberoxyde kann die tellurichte Säure auf eine leichte Weise, wenn beide in Salpetersäure oder in einer andern Säure aufgelöst sind, vermittelst Chlorwasserstoffsäure getrennt werden, welche das Silberoxyd aus der verdünnten Auflösung vollständig als Chlorsilber fällt. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit reducirt man die tellurichte Säure auf die oben beschriebene Weise. — Eine metallische Verbindung von Silber mit Tellur wird, wenn sie analysirt werden soll, in reiner Salpetersäure aufgelöst. Die Auflösung geschieht leicht bei Erwärmung. Nach vollständiger Auflösung mufs aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit das Silberoxyd bald vermittelst Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber gefällt werden, weil sonst bei längerem Stehen der salpetersauren Auflösung aus derselben Krystalle von tellurichtsaurem Silberoxyd sich abscheiden.

Trennung des metallischen Tellurs von andern Metallen. — Das Tellur, wenn es mit regulinischen Metallen verbunden ist, läfst sich von vielen derselben sehr gut durch Chlor trennen. Man erwärmt in einem Apparate, wie S. 183. abgebildet ist, eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung, während man Chlor darüber strömen läfst. Es wird so das Chlortellur abdestillirt, während die Verbindungen des Chlors mit den übrigen Metallen, die nicht flüchtig sind, zurückblei-

ben. Es bildet sich hierbei weifses Tellurchlorid, wenn der Strom des Chlorgases, der über die erwärmte Tellurverbindung geleitet wurde, stark war. War derselbe hingegen nur schwach, und die Erwärmung etwas stark, so bildet sich schwarzes Tellurchlorür, das in violetten Dämpfen überdestillirt. Man leitet das Chlortellur in eine Flasche mit Wasser, zu welchem man Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat. Das Tellurchlorid löst sich dann darin vollständig auf, während bei der Behandlung mit reinem Wasser tellurichte Säure dabei ausgeschieden wird. Das Tellurchlorür aber löst sich in dem mit Chlorwasserstoffsäure versetztem Wasser, unter Abscheidung von schwarzem metallischen Tellur, auf; in blofsem Wasser würde bei der Zersetzung desselben ein Gemenge von tellurichter Säure und metallischem Tellur sich ausscheiden.

Nach Beendigung der Operation, wenn kein Chlortellur mehr entwickelt wird, und nach Erkaltung des Ganzen, wird die in der Flüssigkeit der Flasche aufgelöste tellurichte Säure vermittelst schweflichter Säure oder schweflichtsauren Alkali's reducirt. Wenn sich in dieser Flüssigkeit vorher metallisches Tellur ausgeschieden hatte, so ist es nicht nöthig, dasselbe vor der Reduction der aufgelösten tellurichten Säure zu filtriren. Die Metalle der nicht flüchtigen Chlormetalle werden nach Methoden untersucht, die im Vorhergehenden angegeben sind. — Auf diese Weise kann das Tellur nicht nur von den meisten der genannten Metalle, sondern auch vom Golde getrennt werden, mit welchem es zusammen in der Natur vorkommt.

Trennung des Tellurs vom Antimon und vom Zinn. — Das Antimon ist ein häufiger Begleiter des Tellurs. Es kann vom Tellur in Auflösungen auf die Weise getrennt werden, dafs man letzteres durch schweflichtsaures Alkali fällt; das Antimon wird hierdurch nicht reducirt und kann aus der vom Tellur abfiltrirten Flüssigkeit gefällt werden.

Werden die metallischen Tellurverbindungen durch Chlorgas zersetzt, so wird mit dem Chlortellur Chlorantimon abdestillirt. In der chlorwasserstoffsauren Auflösung der flüchtigen Chlormetalle trennt man die tellurichte Säure von der Antimonsäure auf die so eben erwähnte Methode.

Zinn wird so wie Antimon vom Tellur getrennt.

Trennung des Tellurs vom Arsenik. — Auch das Arsenik könnte wie das Antimon vom Tellur getrennt werden.

XLI. Selen.

Bestimmung des Selens und der selenichten Säure. — Ist Selen als selenichte Säure in einer Auflösung enthalten, so bestimmt man es am besten durch schweflichte Säure, und zwar auf ähnliche Weise, wie das Tellur. Man setzt zu der Flüssigkeit, welche die selenichte Säure enthält, und welche durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, eine Auflösung von schweflichtsaurem Alkali. Das Selen wird dadurch in den meisten Fällen sogleich reducirt und scheidet sich als ein zinnoberrothes Pulver ab, das lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Erhitzt man diese aber bis zum Kochen, so ballt sich das reducirte Selen zu einem sehr geringen Volumen zusammen und färbt sich schwarz. Wenn nun bei einem neuen Zusatze von schweflichtsaurem Alkali keine rothe Färbung mehr entsteht, so wird das reducirte Selen auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und ausgesüfst; darauf wird es höchst vorsichtig getrocknet, und wenn es durch das Trocknen nichts mehr an Gewicht verliert, wird die Menge desselben bestimmt.

Oft wird indessen das Selen durch schweflichte Säure langsamer reducirt. In jedem Falle ist es am besten, mit der Flüssigkeit, wenn das Selen sich ausgeschieden hat, gerade so wie bei der Reduction der tellurichten Säure durch

schweflichte Säure zu verfahren, sie von Neuem mit schweflichtsaurem Alkali zu versetzen, und sie darauf längere Zeit an einem warmen Orte stehen zu lassen. Wird dann kein Selen mehr gefällt, so kann man sicher sein, dafs die ganze Menge desselben schon vorher reducirt worden ist.

Enthält die Auflösung, in welcher die selenichte Säure bestimmt werden soll, zugleich auch Salpetersäure, so mufs diese vor dem Zusatze des schweflichtsauren Alkali's erst vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zerstört werden. Man erwärmt zu dem Ende die Flüssigkeit auf der Kapelle, und setzt nach und nach so lange Chlorwasserstoffsäure zu der erwärmten Flüssigkeit, bis kein Chlor mehr entwickelt wird. Darauf fällt man das Selen durch schweflichtsaures Alkali.

Bestimmung der Selensäure. — Ist das Selen als Selensäure in einer Flüssigkeit enthalten, so kann es, nach Mitscherlich (Poggendorff's Annalen, Bd. IX. S. 630.), nicht daraus durch schweflichte Säure reducirt werden. Man mufs dann die Flüssigkeit so lange mit Chlorwasserstoffsäure anhaltend kochen, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. Die Selensäure wird durch die Chlorwasserstoffsäure zu selenichter Säure reducirt, und kann dann durch schweflichte Säure, oder durch schweflichtsaures Alkali, wenn eine Auflösung hiervon nach und nach zu der sauren Flüssigkeit gesetzt wird, reducirt werden.

Da es indessen schwer ist, durch Chlorwasserstoffsäure die letzten Spuren von Selensäure zu selenichter Säure zu reduciren, so ist es besser, die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde zu fällen. Diese ist in freien verdünnten Säuren so unlöslich, wie schwefelsaure Baryterde. Es ist deshalb gut, die Flüssigkeit, wenn sie ein selensaures Salz aufgelöst enthält, durch etwas Salpetersäure sauer zu machen, und dann mit einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde zu versetzen. Die erhaltene selensaure

Baryterde wird, wie die schwefelsaure Baryterde, geglüht; nach dem Glühen wägt man sie, und berechnet aus dem Gewichte derbselen den Gehalt an Selensäure. — Man muſs indessen in diesem Falle überzeugt sein, daſs alles Selen als Selensäure in der Flüssigkeit enthalten ist. Da die selenichtsaure Baryterde in freier Salpetersäure auflöslich ist, so würde diese aufgelöst bleiben. Befürchtet man, daſs in der zu untersuchenden festen Verbindung neben Selensäure auch selenichte Säure enthalten sein sollte, so braucht man sie nur in einem Porcellantiegel mit salpetersaurem Alkali zu mengen und damit einige Zeit hindurch zu schmelzen. Die selenichte Säure wird dadurch in Selensäure verwandelt. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Salpetersäure übersättigt, und die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde gefällt.

Die selenichte Säure könnte überhaupt in einigen Verbindungen als selensaure Baryterde bestimmt werden, indem man die Verbindung auf die so eben beschriebene Methode mit salpetersaurem Alkali schmilzt, und die geschmolzene Masse auf die angeführte Art behandelt.

Trennung der selenichten Säure und der Selensäure von den Oxyden des Chroms, des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, den Erden und den Alkalien. — Da die selenichte Säure aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelselen mit gelber Farbe gefällt wird, so kann das Selen sehr leicht, wenn es als selenichte Säure in einer Flüssigkeit enthalten ist, durch Schwefelwasserstoffgas von diesen Oxyden getrennt werden. Das erhaltene Schwefelselen wird noch naſs vom Filtrum genommen, mit Königswasser übergossen, und damit so lange digerirt, bis das Selen vollständig aufgelöst worden und nur höchstens etwas Schwefel ungelöst geblieben ist. Besser ist es indessen, durch rau-

chende Salpetersäure eine vollständige Auflösung zu bewirken, weil der ungelöste Schwefel noch Selen enthalten könnte. Die Auflösung digerirt man alsdann so lange mit Chlorwasserstoffsäure, bis die Salpetersäure vollständig zerstört worden ist; darauf verdünnt man die Auflösung mit etwas Wasser, und fällt aus ihr das Selen durch schweflichtsaures Alkali. — Da indessen die genannten Substanzen durch schweflichte Säure nicht reducirt werden, so ist es oft besser, das Selen zuerst aus der sauren Flüssigkeit durch schweflichtsaures Alkali zu fällen, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die andern Substanzen zu bestimmen.

Wenn die Metalle der genannten Oxyde im regulinischen Zustande mit Selen verbunden sind, so wird die Verbindung in Salpetersäure oder Königswasser in der Wärme aufgelöst. Die Metalle werden zwar dadurch früher oxydirt, als das Selen, doch löst sich dies bei längerer Digestion ebenfalls vollkommen auf. Bevor man schweflichtsaures Alkali zu der Auflösung setzt, mufs die Salpetersäure aus der Auflösung entfernt werden.

Ist hingegen, statt der selenichten Säure, Selensäure mit Alkalien, Erden, oder jenen genannten Metalloxyden verbunden, so kann die Abscheidung des Selens weder durch schweflichte Säure, noch durch Schwefelwasserstoffgas geschehen, weil beide ohne Wirkung auf Selensäure sind. Dann mufs man entweder die Auflösung so lange mit Chlorwasserstoffsäure kochen, bis die Selensäure zu selenichter Säure reducirt worden ist, oder man fällt, was besser ist, unmittelbar die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde, aus deren Gewicht man die Menge der Selensäure bestimmt.

Hat man hingegen eine selensaure Verbindung zu analysiren, die in Wasser und in Säuren unlöslich ist, wie z. B. selensaure Baryterde, so mufs man in ihr durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure die Selensäure zu selenich-

nichter Säure reduciren. Da die im Wasser unlöslichen selenichtsauren Salze in Säuren auflöslich sind, so ist jene Reduction vollständig erfolgt, wenn die Verbindung sich in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat.

Die Reduction der Selensäure in den in Säuren unlöslichen Verbindungen zu selenichter Säure, auf diese Weise, erfolgt indessen oft äufserst langsam. Es ist daher in fast allen Fällen besser, hierbei folgende Methode anzuwenden: Man mengt eine gewogene Quantität der unlöslichen Verbindung mit der vierfachen Menge von kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel zusammen, und schmilzt das Gemenge. Die geschmolzene Masse behandelt man mit Wasser, welches selensaures und überschüssiges kohlensaures Natron auflöst, und die Erde im kohlensauren Zustand ungelöst zurückläfst. Die Auflösung wird durch Salpetersäure sauer gemacht, und aus ihr die Selensäure als selensaure Baryterde gefällt.

Trennung der selenichten Säure und der Selensäure von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Man trennt die selenichte Säure von diesen Oxyden vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak. War die Verbindung unlöslich, so sucht man sie durch eine Säure aufzulösen. Man übersättigt darauf die Auflösung mit Ammoniak, und versetzt sie mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak; hierin löst sich das Schwefelselen auf, während die Schwefelverbindungen der übrigen Metalle gefällt werden. Die so bewirkte Trennung des Selens von den meisten der genannten Metalle ist der durch schweflichte Säure vorzuziehen, da mehrere Oxyde jener Metalle durch schweflichte Säure reducirt werden. — Wenn selenichte Säure und Bleioxyd in einer salpetersauren Auflösung enthalten sind, so darf die Verbindung nur durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt werden; denn fällt man aus der salpetersauren Auflösung das Bleioxyd durch kohlensau-

res Ammoniak, so enthält, selbst bei einem grofsen Ueberschusse des Fällungsmittels, der Niederschlag noch selenichte Säure. Auch wenn man aus der Auflösung das Bleioxyd durch Schwefelsäure fällt, mufs man, um die ganze Menge des schwefelsauren Bleioxyds zu erhalten, die Auflösung bis zur Trocknifs verdampfen, und die trokkene Masse so lange erhitzen, bis die freie Säure, sowohl die selenichte Säure, als auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure, vollständig entfernt worden ist. Bei einer solchen Analyse kann daher die Quantität des Selens nicht bestimmt werden.

Bei diesen Trennungen vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak verfährt man auf dieselbe Weise, wie bei der Trennung der Oxyde des Antimons und Arseniks von den genannten Metalloxyden; die weitere Beschreibung derselben findet man S. 268. und S. 311. Obgleich das Schwefelselen sich leicht im Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst, so ist es doch gut, einen Ueberschufs davon zu der mit Ammoniak übersättigten Auflösung zu setzen, und die Metalle längere Zeit warm damit digeriren zu lassen. Man filtrirt dann die ungelösten Schwefelmetalle und süfst sie mit Wasser aus, zu welchem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzugesetzt worden ist; hierauf bestimmt man die Quantität der darin enthaltenen Metalle nach Methoden, die schon früher angegeben sind. Die Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammoniak macht man durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure schwach sauer, wodurch Schwefelselen gefällt wird, wenn in der Auflösung selenichte Säure enthalten war. Man filtrirt darauf das Schwefelselen, und oxydirt es noch feucht durch Königswasser, worauf man aus der Auflösung auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist, das Selen durch schweflichtsaures Alkali reducirt. — Trennt man Quecksilber auf diese Weise von Selen, so ist es nöthig, erst nach dem vollständigen Erkalten das

Schwefelquecksilber von der Auflösung des Schwefelselens abzufiltriren.

Auf dieselbe Weise können übrigens noch Mangan, Eisen, Zink und Kobalt vom Selen getrennt werden.

War indessen in der Auflösung nicht selenichte Säure, sondern Selensäure mit den oben genannten Oxyden verbunden, so kann, wenn letztere durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt worden sind, aus der von den ungelösten Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit, vermittelst einer verdünnten Säure, kein Schwefelselen gefällt werden, weil die Selensäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nicht in Schwefelselen verwandelt wird. Die Selensäure aber wird aus sauren Auflösungen auf die oben angeführte Weise durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt und als selensaure Baryterde bestimmt, weshalb es nicht nöthig ist, die Basen von der Selensäure durch Schwefelwasserstoff Ammoniak zu trennen. Ist eine Verbindung der Selensäure mit den genannten Metalloxyden, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden können, in Wasser auflöslich, so fällt man aus dieser Auflösung die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde. Man kann aber auch durch Schwefelwasserstoffgas die Metalloxyde als Schwefelmetalle fällen, da die Selensäure durch dieses Gas nicht in Schwefelselen verwandelt wird; die Selensäure bleibt dann aufgelöst und wird in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt. Bei Anwendung dieser Methode darf indessen nicht Chlorwasserstoffsäure zu der Auflösung gesetzt werden, weil dadurch etwas Selensäure in selenichte Säure verwandelt werden könnte, die Schwefelselen erzeugt, wenn durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas geleitet wird.

Diese Methode ist besonders bei der Analyse solcher selensaurer Salze anzuwenden, die im Wasser un-

löslich sind, und deren Base durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetall verwandelt wird, wie z. B. das selensaure Bleioxyd. Man schüttet die Verbindung, nachdem sie sehr fein gepulvert worden ist, in ein Gefäfs mit Wasser, und leitet durch das Gemenge so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, als noch etwas davon absorbirt wird. Das Schwefelblei wird dann abfiltrirt; die Selensäure befindet sich in der Flüssigkeit.

Trennung des Selens von Metallen. — Die Verbindungen des Selens mit Metallen werden durch Salpetersäure, oder durch Königswasser aufgelöst. Das Metall wird dadurch in Oxyd, das Selen in selenichte Säure verwandelt. Es bildet sich hierbei keine Selensäure. Man trennt aus der Auflösung die selenichte Säure von den Metalloxyden nach oben angeführten Methoden.

Die Trennung des Selens von den Metallen kann man noch sehr gut dadurch bewirken, dafs man Chlorgas über die Verbindung leitet, und durch Erhitzen das flüchtige Chlorselen von den andern nicht flüchtigen Chlormetallen abdestillirt. Die Selenmetalle lassen sich weit besser und in weit kürzerer Zeit durch Chlor zersetzen, als die Antimon- und Arsenikmetalle, weshalb diese Methode der Zersetzung bei Analysen von Selenmetallen sehr anzurathen ist. Man bedient sich dazu eines eben solchen Apparats, wie S. 183. abgebildet ist. Es ist gut, wenn die Glasröhre, welche an die Glaskugel *e* angelöthet und rechtwinklicht gebogen ist, nicht von zu geringem Durchmesser ist. — Man bringt eine gewogene Menge der Selenverbindung in die Glaskugel *e*, und erwärmt diese, wenn der Apparat zusammengesetzt und vollständig mit Chlorgas angefüllt worden ist, durch die kleinste Flamme, die man mit einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann. Das gebildete Chlorselen fängt sogleich an sich zu verflüchtigen. Im Anfange bildet sich eine pomeranzengelbe, ölige Flüssigkeit von Selenchlorür, und fliefst durch die Röhre in die Flasche *k*, welche bis

zum dritten Theile mit Wasser angefüllt ist; hierin setzt sich Selen durch Zersetzung des Selenchlorürs ab, welches sich zwar nachher gröfstentheils in der Flüssigkeit durch das hindurchströmende Chlor wieder auflöst, doch bleibt oft ein kleiner Theil desselben als Kügelchen auf dem Boden der Flasche zurück. Nachher bildet sich nur Selenchlorid, das sich in der rechtwinklicht gebogenen Röhre condensirt, und diese verstopfen kann, wenn sie zu dünn ist. Es ist deshalb nothwendig, recht oft das gebildete Selenchlorid durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter nach der Flasche zu treiben.

Die meisten Selenmetalle werden durch Chlorgas so leicht zersetzt, dafs schon nach einer Stunde, wenn der ganze Apparat sich mit Chlorgas angefüllt hat, alles Selen, bei einer Quantität der Verbindung von einigen Grammen, vollständig in Chlorselen verwandelt ist. Wenn man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe das Selenchlorid so viel wie möglich von der Kugel weggetrieben hat, und man dann kein neues Selenchlorid sich mehr bilden sieht, ist die Operation beendet. Man läfst alsdann die Kugel allmählig erkalten; nach dem Erkalten schneidet man den Theil der Röhre mit einer scharfen Feile ab, in welchem noch Selenchlorid enthalten ist, und läfst ihn in die Flasche *k* fallen, die man dann schnell verschliefst.

Die in der Kugel zurückgebliebenen Chlormetalle werden nun ferner nach Methoden analysirt, die früher schon angegeben worden sind. Wenn blofs Blei mit dem Selen verbunden war, ist es gut, die Glaskugel erst mit dem Chlorblei, und nachher für sich allein zu wägen, wodurch man das Gewicht des Chlorbleies erfährt. Bei Gegenwart von Kupfer ist es indessen unnöthig, das Gewicht der Chlormetalle zu bestimmen. Enthielt die Verbindung Eisen, so findet sich ein Theil des Eisenchlorids bei den nicht flüchtigen Chlormetallen; ein anderer Theil desselben ist mit dem Selenchlorid verflüchtigt worden.

Die Flüssigkeit der Flasche *k* wird so lange erwärmt, bis das freie Chlor sich verflüchtigt hat; darauf setzt man Chlorwasserstoffsäure zu derselben, und fällt das Selen durch schweflichtsaures Alkali. So leicht es indessen ist, das Selen aus einer Auflösung von selenichter Säure durch schweflichte Säure vollständig zu fällen, so schwierig geschieht dies, wenn durch eine Auflösung von Selenchlorid in Wasser lange Zeit Chlorgas geströmt hat. Die Auflösung von selenichter Säure färbt sich durch Zusatz von schweflichter Säure nach einigen Augenblicken zinnoberroth; in jener Auflösung erhält man aber oft durch schweflichte Säure sogleich gar keinen Niederschlag, woraus hervorgeht, dafs sich Selensäure gebildet hat. Erst durch lange anhaltendes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure kann man es dahin bringen, dafs das Selen vollständig durch schweflichtsaures Alkali gefällt wird. Die vom reducirten Selen abfiltrirte Flüssigkeit mufs man noch längere Zeit aufbewahren, von Neuem mit Chlorwasserstoffsäure kochen, und dann mit schweflichtsaurem Alkali versetzen, um zu sehen, ob alles Selen vollständig reducirt worden ist. Wenn in der Selenverbindung Eisen enthalten war, bestimmt man in der vom Selen abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Eisens, welche bei der Analyse mit dem Selenchlorid überdestillirt worden ist.

Diese Methode der Analyse ist besonders vortheilhaft anzuwenden, wenn die Selenverbindung Blei enthält. Es ist dann nur nothwendig, die Verbindung bei der Behandlung mit Chlorgas nicht zu stark, sondern sehr vorsichtig zu erhitzen, weil sonst etwas Chlorblei mit dem Chlorselen verflüchtigt werden könnte.

Enthält die Selenverbindung Quecksilber, was sehr häufig der Fall ist, so wird dies bei dieser Methode in Quecksilberchlorid verwandelt, das sich mit dem Selenchlorid verflüchtigt und in der Flüssigkeit der Flasche *k* auflöst. Man trennt dasselbe vom Selen auf die oben angeführte Weise.

Man kann die Verbindungen des Selens mit vielen Metallen noch nach einer andern Methode untersuchen. Man schmilzt sie im gepulverten Zustande mit einem Gemenge von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali, bis sie vollständig oxydirt worden sind. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches selensaures, kohlensaures und das unzersetzte salpetersaure Alkali auflöst, aus welcher Auflösung man, nach Uebersättigung derselben vermittelst Salpetersäure, die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde fällt. — Das oxydirte Metall bleibt bei der Behandlung mit Wasser ungelöst, wenn es im kohlensauren Alkali unauflöslich ist, was bei den meisten der Fall ist. Nach dem Aussüfsen wird es in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Menge desselben nach Methoden bestimmt, die im Vorhergehenden angeführt worden sind.

Trennung des Selens vom Zinn, Antimon und Arsenik. — In Auflösungen können die Oxyde dieser Metalle von der selenichten Säure auf die Weise getrennt werden, dafs man letztere durch schweflichte Säure reducirt, durch welche die Oxyde der andern Metalle nicht reducirt werden. Ist Selensäure von diesen zu trennen, so wird dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure in selenichte Säure verwandelt, und diese dann durch schweflichte Säure reducirt. — Aus der vom reducirten Selen getrennten Flüssigkeit werden die Oxyde der oben genannten Metalle nach Methoden bestimmt, die im Vorhergehenden angegeben sind.

Die Selensäure kann ferner noch auf die Weise von der Arseniksäure in Auflösungen getrennt werden, dafs man zu diesen eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde und freie Salpetersäure hinzufügt, durch welche letztere die arseniksaure Baryterde, nicht aber die selensaure Baryterde, aufgelöst wird. Letztere wird durch Filtration getrennt, ihrem Gewichte nach bestimmt, und aus demselben das der Selensäure berechnet.

Sollten in Auflösungen Selensäure mit Oxyden des

Antimons oder des Zinns, so wie mit arsenichter Säure, enthalten sein, so mufs man freilich suchen, diese in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die Selensäure aus der verdünnten sauren Auflösung (welche bei Gegenwart von Antimonoxyden vor der Verdünnung mit Weinsteinsäure versetzt wird) als selensaure Baryterde zu fällen. Man mufs eine Erwärmung vermeiden, weil durch diese ein Theil der Selensäure zu selenichter Säure reducirt werden könnte.

Die metallischen Verbindungen des Selens mit dem Arsenik können mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali so lange geschmolzen werden, bis sie vollständig oxydirt worden sind. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Salpetersäure und mit salpetersaurer Baryterdeauflösung versetzt, und die gefällte selensaure Baryterde abgeschieden.

Enthält indessen eine Verbindung von Selen und Arsenik nicht noch eine bedeutende Menge anderer Metalle, so ist es schwer, beim Schmelzen derselben mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali einen Verlust zu vermeiden, selbst wenn man eine bedeutende Menge von kohlensaurem Alkali angewandt hat. Bei genauen Untersuchungen ist es daher zweckmäfsiger, die Verbindung mit Salpetersäure, oder auch mit Königswasser ganz oder gröfstentheils zu oxydiren, zu der Auflösung, wenn sie noch eine hinreichende Menge freier Salpetersäure enthält, kohlensaures Natron vorsichtig im Uebermaafse hinzuzufügen, das Ganze bis zur Trocknifs abzudampfen und zu schmelzen. Die geschmolzene Masse behandelt man, wie es angeführt worden ist.

Trennung des Selens vom Tellur. — Sind beide bei einer Analyse gemeinschaftlich durch schweflichte Säure gefällt worden, so schmilzt man sie mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali bei nicht zu hoher Temperatur, setzt zu der Auflö-

sung der geschmolzenen Masse Salpetersäure und salpetersaure Baryterde, und trennt die ungelöste selensaure Baryterde von der aufgelösten tellursauren Baryterde durch's Filtrum. In der filtrirten Auflösung wird die Tellursäure durch Chlorwasserstoffsäure in tellurichte Säure verwandelt, und diese durch schweflichte Säure reducirt.

Beim Schmelzen des Selens und Tellurs mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali kann indessen leicht ein Verlust entstehen. Es ist daher besser, das tellurhaltige Selen mit Salpetersäure, oder auch mit Königswasser zu behandeln, und wenn der gröfste Theil desselben oxydirt worden und eine bedeutende Menge freier Salpetersäure noch vorhanden ist, kohlensaures Natron im Uebermaafse hinzuzufügen, das Ganze abzudampfen, und die abgedampfte Masse zu schmelzen. Die geschmolzene Masse wird auf die so eben angeführte Weise behandelt.

Ist in einer Auflösung selenichte Säure von tellurichter Säure zu trennen, so wird dieselbe bis zur Trocknifs abgedampft, und die trockene Masse mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali auf die angeführte Weise behandelt. Eben so verfährt man mit festen Verbindungen, die selenichte Säure enthalten.

B e s t i m m u n g d e r M e n g e n v o n s e l e n i c h t e r S ä u r e u n d v o n S e l e n s ä u r e, w e n n b e i d e z u s a m m e n v o r k o m m e n. — Die Quantität der Selensäure und selenichten Säure, wenn beide zusammen in einer Auflösung enthalten sind, läfst sich leicht bestimmen. Man bestimmt zuerst die Menge der Selensäure in der durch Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit als selensaure Baryterde, und findet dann die Menge der selenichten Säure durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch schweflichte Säure.

XLII. Schwefel.

Bestimmung des Schwefels. — Die quantitative Bestimmung des Schwefels kann mit großer Genauigkeit geschehen; man verwandelt den Schwefel in Schwefelsäure, fällt diese durch ein Baryterdesalz, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde den Gehalt an Schwefel. Es wird zu dem Ende die Verbindung des Schwefels gewöhnlich mit Salpetersäure oder Königswasser digerirt; sie oxydirt sich dann und löst sich in der Säure auf. Der Schwefel wird durch das Uebermaafs der hinzugesetzten Säure in Schwefelsäure und nie in eine niedrigere Oxydationsstufe umgeändert; es erfordert indessen die gänzliche Verwandlung des Schwefels in Schwefelsäure viel Säure und eine sehr lange Digestion in der Wärme. In fast allen Fällen oxydirt sich das mit dem Schwefel verbundene Metall weit früher, als der Schwefel; gewöhnlich hat sich die ganze Menge des entstandenen Oxyds schon aufgelöst, während der gröfste Theil des Schwefels noch ungelöst ist, und nach längerer Digestion in der Wärme als zusammengebackene, gelbe Klumpen, nach kürzerer oft als gelbes Pulver auf dem Boden des Gefäfses liegt. Da eine vollkommene Oxydirung des Schwefels zu lange Zeit erfordern würde, so verdünnt man die Auflösung mit Wasser, wenn sich der Schwefel mit seiner eigenthümlichen gelben Farbe abgeschieden hat, und filtrirt diesen auf einem genau gewogenen Filtrum. Darauf süfst man den Schwefel aus und trocknet ihn bei der gelindesten Wärme so lange, bis er nichts mehr an Gewicht verliert. Aus der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die gebildete Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum, und berechnet aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde die darin enthaltene Menge Schwefel.

Die Summe beider gefundenen Schwefelmengen giebt den Gehalt an Schwefel in der untersuchten Substanz.

Wenn man eine schwefelhaltige Substanz durch rauchende Salpetersäure oxydirt, ist die Einwirkung weit heftiger, als wenn statt derselben eine schwächere Säure oder Königswasser angewandt wird. Pulvert man die Schwefelverbindung, und behandelt sie dann mit einem hinlänglichen Ueberschufs von rauchender Salpetersäure, so scheidet sich gewöhnlich kein Schwefel aus, sondern die ganze Menge desselben wird in Schwefelsäure verwandelt. Man bedient sich indessen der rauchenden Salpetersäure nicht immer, da die Anwendung derselben viel Vorsicht erfordert. Um zu verhüten, dafs bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure etwas der Verbindung durch Wegschleudern verloren geht, bringt man dieselbe am besten in einen geräumigen Kolben, und giefst dann die rauchende Säure in kleinen Portionen durch einen Trichter hinein; man darf nicht eher eine neue Menge der Säure hinzugiefsen, als bis die jedesmal entstehende heftige Einwirkung nachgelassen hat. Darauf erwärmt man, setzt viel Wasser zu der oxydirten Masse, und fällt, wenn aller Schwefel sich aufgelöst hat, die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum.

Sicherer noch verfährt man bei der Oxydation der zu untersuchenden Schwefelverbindung auf die Weise, dafs man dieselbe im gepulverten Zustande in einer kleinen Glasröhre, die einen etwas breiten Durchmesser hat und an einem Ende zugeschmolzen ist, abwägt, und sie sodann in eine Flasche bringt, welche die gehörige Menge von rauchender Salpetersäure enthält, und diese dann schnell mit einem gut passenden Glasstöpsel verschliefst. Es ist hierbei nöthig, dafs die Flasche von ziemlich grofsem Inhalt sei, weil sonst leicht der Stöpsel bei der starken Einwirkung der Säure auf die Schwefelverbindung abgeworfen werden, oder überhaupt die Flasche entzwei

gehen kann. Nach der Einwirkung wird die Flasche erwärmt, nachdem der Stöpsel abgenommen worden ist.

Die schwefelsaure Baryterde, die bei diesen Operationen erhalten wird, läfst sich weit schwerer aussüfsen, als es sonst der Fall ist, weil durch die Gegenwart der Salpetersäure und durch den Ueberschufs des Baryterdesalzes zugleich etwas salpetersaure Baryterde niedergeschlagen worden ist, die nur durch langes Aussüfsen mit heifsem Wasser von der schwefelsauren Baryterde getrennt werden kann. Bei dem Aussüfsen dieser schwefelsauren Baryterde ereignet es sich sehr oft, dafs, nachdem die saure Flüssigkeit klar abfiltrirt worden ist, das Aussüfsungswasser milchicht durch's Filtrum läuft. Man mufs deshalb das Filtrum für diese schwefelsaure Baryterde von nicht zu feinem, sondern von mehr dichterem Papier wählen; das Milchichtwerden aber vermeidet man in den meisten Fällen auf folgende Weise: Man giefst, nachdem die schwefelsaure Baryterde sich vollständig in der sauren Flüssigkeit gesenkt hat, diese erst durch's Filtrum, doch so, dafs ein kleiner Theil derselben, ungefähr eine Schicht von einer oder zwei Linien, mit der schwefelsauren Baryterde im Becherglase zurückbleibt. Auf diese giefst man darauf eine bedeutende Menge von heifsem Wasser, rührt Alles gut um, und läfst das Wasser mit der schwefelsauren Baryterde an einem warmen Orte längere Zeit mit einander digeriren. Das Wasser giefst man durch's Filtrum und läfst eine kleine Menge bei der schwefelsauren Baryterde, welche wiederum mit einer neuen Menge von heifsem Wasser auf die erwähnte Weise behandelt wird. Man wiederholt dies noch ein oder einige Male, und bringt dann die milchichte Mengung von schwefelsaurer Baryterde mit Wasser auf's Filtrum. Immer mufs man indessen die Vorsicht anwenden, nach dem Abfiltriren der klaren Flüssigkeit das Aussüfsungswasser in ein anderes Glas laufen zu lassen, um, wenn dasselbe trübe abläuft, nicht eine grofse Menge

von Flüssigkeit noch einmal zu filtriren. Besonders wird das trübe Aussüfsungswasser nur durch sehr oft erneuertes Filtriren erst klar. Kleine Mengen von suspendirter schwefelsaurer Baryterde setzen sich in dem Aussüfsungswasser erst nach einiger Zeit ab.

Der fernere Gang der Analyse bei gewöhnlichen Untersuchungen von Schwefelverbindungen ist ganz einfach; man hat nur noch in der abfiltrirten Flüssigkeit die andern in Salpetersäure oder Königswasser aufgelösten Oxyde zu bestimmen. Da aber die zum Fällen der Schwefelsäure überschüssig angewandte Baryterde Irrungen hervorbringen kann, so ist es am besten, zuerst diese aus der Flüssigkeit zu entfernen. Man setzt daher Schwefelsäure zu der Auflösung, doch vermeidet man einen grofsen Ueberschufs dieser Säure; darauf filtrirt man die erhaltene schwefelsaure Baryterde ab, und wirft sie nach dem Aussüfsen fort. Das Aussüfsen dieser schwefelsauren Baryterde geschieht leicht, da sie wegen des Ueberschusses von Schwefelsäure nicht mit salpetersaurer Baryterde gemengt sein kann. Wenn dies geschehen ist, fällt man die in der Auflösung enthaltenen Oxyde.

T r e n n u n g d e s S c h w e f e l s v o m K u p f e r, C a d m i u m, N i c k e l, K o b a l t, Z i n k, E i s e n u n d M a n g a n. — Nach der beschriebenen Methode können die meisten der verschiedenen Verbindungen des Schwefels mit Metallen untersucht werden. Die Verbindungen des Schwefels mit den genannten Metallen werden alle auf die eben beschriebene Weise behandelt, doch dürfen manche derselben, namentlich die Verbindungen des Schwefels mit Mangan, und auch einige Verbindungen des Schwefels mit Eisen, nur mit einer etwas starken und wo möglich heifsen Salpetersäure, oder mit starkem und heifsem Königswasser übergossen werden; bei Anwendung einer sehr schwachen Säure könnte in der Kälte leicht eine schwache Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas statt finden, wodurch ein Verlust an Schwefel entstehen würde. Auch

ist es besser, die genannten Verbindungen gepulvert und nicht in ganzen Stücken anzuwenden, weil diese sich zuerst nur auf der Oberfläche oxydiren und dann mit einer Kruste von Schwefel überziehen, wodurch oft ein Theil der Verbindung gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird.

Der Schwefel, der sich bei diesen Analysen abscheidet, ist im Anfange gewöhnlich von grauer Farbe. Man darf ihn nie früher abfiltriren, als bis durch fortgesetzte Digestion die Farbe desselben rein gelb geworden ist. Wenn man das Gewicht des Schwefels nach vollständigem Trocknen auf dem gewogenen Filtrum bestimmt hat, mufs man ihn verbrennen, um zu sehen, ob er auch ganz rein gewesen ist. Man nimmt zu dem Ende so viel aus dem Filtrum, als sich davon trennen läfst, und erhitzt den Schwefel in einem kleinen tarirten Porcellantiegel stark, wodurch er sich verflüchtigt und verbrennt. Bleibt ein feuerbeständiger Rückstand, so bestimmt man das Gewicht desselben; er besteht gewöhnlich aus dem Oxyde des Metalls, mit welchem der Schwefel verbunden war, oft indessen auch, wenn man die in der Natur vorkommenden Schwefelverbindungen untersucht, aus Quarz oder aus anderer Bergart. Das Oxyd war natürlich als Schwefelmetall in dem ausgeschiedenen Schwefel enthalten, das Schwefelmetall ist aber durch Glühen beim Zutritt der Luft in basisch schwefelsaures Oxyd verwandelt, welches bei einer sehr starken Hitze, da die Quantität desselben gewöhnlich nur geringe ist, fast immer die Schwefelsäure ganz verloren hat. Man berechnet aus dem Gewichte des zurückgebliebenen Oxyds die darin enthaltene Menge des Metalls, und zieht diese von der gefundenen Schwefelmenge ab, wodurch erst der wahre Gehalt an Schwefel in der Verbindung gefunden wird. Das Oxyd löst man darauf in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei die geringe Menge der Bergart, oder auch Kieselsäure zurückbleibt, die man dann abfiltrirt und dem Gewichte nach

bestimmt. Letztere pflegt sowohl in den in der Natur gefundenen, als auch manchmal in den künstlichen Schwefelverbindungen enthalten zu sein. Die Auflösung der kleinen Menge des Oxyds wird mit einer Auflösung von einem Baryterdesalz versetzt, um zu sehen, ob vielleicht noch Schwefelsäure in dem geglühten Rückstande enthalten gewesen ist. Hat sich wirklich dadurch schwefelsaure Baryterde gebildet, so bestimmt man die darin befindliche Menge Schwefelsäure, und zieht diese von der gefundenen Menge des Oxyds ab; dann bestimmt man in dieser kleinen Menge Schwefelsäure den Gehalt an Schwefel, und legt diesen zu der früher erhaltenen Schwefelmenge hinzu. — Ich wiederhole indessen, dafs man in den geglühten Oxyden gewöhnlich selten Schwefelsäure finden wird, wenn die Mengen derselben sehr gering sind, und wenn man eine starke Glühhitze angewandt hat. Ist die Menge des zurückgebliebenen Oxyds gröfser, und übersteigt sie die Menge von einem bis zwei Centigrammen, bei einigen Grammen der angewandten Schwefelverbindung, so war der abgeschiedene und gewogene Schwefel gewifs nicht von rein gelber Farbe.

Wenn bei der Oxydation eines Schwefelmetalles durch Salpetersäure oder Königswasser der Schwefel sich als zusammenhängende Massen von gelber Farbe abgeschieden hat, und es möglich ist, die saure Auflösung durch Abgiefsen von demselben zu trennen, so ist es sehr vortheilhaft, das Filtriren durch ein gewogenes Filtrum ganz zu vermeiden, da das Wägen eines Filtrums, und einer Substanz mit demselben, immer mit Unannehmlichkeiten verknüpft ist. Man wäscht den Schwefel mit vielem warmen Wasser ab, trocknet ihn im Becherglase selbst, aber bei einer Hitze, bei welcher er nicht schmelzen kann, wägt ihn in einem kleinen Porcellannäpfchen, bis er nicht mehr an Gewicht verliert, und verbrennt ihn in demselben.

Statt der ausführlich beschriebenen Methode können

nicht nur die genannten, sondern fast alle Schwefelmetalle auf folgende Weise analysirt werden. Man mengt eine gewogene Menge der fein gepulverten Schwefelverbindung mit dem Dreifachen von gepulvertem salpetersauren Kali oder Natron, zu welchem man fast eben so viel kohlensaures Natron gesetzt hat. Das Schmelzen geschieht am besten in einem Porcellantiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt. Durch die Oxydation, vermittelst des salpetersauren Alkali's, ist aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt worden. Das Wasser löst schwefelsaures, unzersetztes salpetersaures, salpetrichtsaures und kohlensaures Alkali auf, während die Metalle im oxydirten Zustand ungelöst zurückbleiben. Nach dem Aussüfsen werden diese in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und nach Methoden getrennt und bestimmt, die im Vorhergehenden angeführt sind. Die Auflösung wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und durch Zusatz von Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt.

Auf diese Weise können nur die Schwefelmetalle nicht gut behandelt werden, die einen grofsen Ueberschufs von Schwefel enthalten, und einen Theil desselben durch blofses Erhitzen verlieren. Bei diesen ist die Einwirkung beim Schmelzen zu stark, so dafs ein Verlust dadurch entstehen kann. Auch wenn dieselben Bergart enthalten, kann diese nicht gut bestimmt werden.

Andere Schwefelverbindungen erfordern bei der Analyse eine etwas andere Behandlungsart.

Trennung des Schwefels vom Blei. — Die Verbindung des Bleies mit Schwefel wird, im gepulverten Zustande, durch rauchende Salpetersäure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt und auf die Weise behandelt, wie es S. 143. gezeigt worden ist. Will man indessen genau die Menge des Schwefels in einer Verbindung des Schwefels mit Blei erfahren, so ist es am besten, die Verbindung mit Chlorgas auf die Weise zu behandeln, wie

es

es in diesem Abschnitte weiter unten wird angegeben werden. Besonders auch ist es gut, diese Methode anzuwenden, wenn das Schwefelblei mit andern Schwefelmetallen verbunden ist. In diesem Falle wird oft die Analyse, wenn sie auf gewöhnliche Weise angestellt wird, etwas schwierig.

Behandelt man nämlich eine solche Schwefelverbindung mit Königswasser, so kann der sich ausscheidende Schwefel nicht nur schwefelsaures Bleioxyd, sondern auch Chlorblei enthalten. Man mufs daher statt Königswasser nur Salpetersäure anwenden. Hat sich der Schwefel der Schwefelverbindung durch Behandlung mit dieser Säure nicht vollkommen oxydirt, was nur der Fall ist, wenn man rauchende Salpetersäure angewandt hat, so enthält der ausgeschiedene Schwefel schwefelsaures Bleioxyd. Man mufs beide auf einem gewogenen Filtrum filtriren, wenn es nicht möglich ist, die saure Flüssigkeit und das Waschwasser durch Abgiefsen vom Bodensatze zu trennen, wie es oben angeführt worden ist. Nach dem Trocknen und Wägen wird dieser Bodensatz geglüht, um den Schwefel zu verbrennen, dessen Gewicht man durch den Gewichtsverlust findet. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt zurück und wird seinem Gewichte nach bestimmt. Aus demselben berechnet man sowohl die Menge des darin enthaltenen Bleioxyds, als auch die der Schwefelsäure, oder vielmehr die des Bleies und des Schwefels. — In der vom Schwefel und schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit ist entweder keine Schwefelsäure enthalten, oder nur sehr geringe Spuren davon, weil die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure mit dem Bleioxyd schwefelsaures Bleioxyd gebildet hat, von dem nur eine höchst geringe Menge aufgelöst werden kann. Man setzt deshalb zu dieser Flüssigkeit nur eine höchst geringe Menge einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde, oder selbst auch von Chlorbaryum, vermeidet aber von letzterem einen Ueberschufs,

weil durch Chlorbaryum etwas schwerlösliches Chlorblei gefällt werden könnte. Aus der sehr geringen Menge von schwefelsaurer Baryterde bestimmt man die Menge des darin enthaltenen Schwefels. Man darf nun nicht die überschüssig hinzugesetzte Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure entfernen, weil durch diese schwefelsaures Bleioxyd gefällt werden würde; sondern es ist am besten, durch Schwefelwasserstoffgas das noch aufgelöste Bleioxyd und die Oxyde der andern darin enthaltenen Metalle als Schwefelmetalle zu fällen, und diese darauf nach Methoden zu untersuchen, die im Vorhergehenden ausführlich angegeben sind.

Man kann in den meisten Fällen die Analyse dieser Schwefelverbindungen auf die Weise verkürzen, dafs man sie mit salpetersaurem und kohlensaurem Alkali auf die oben angeführte Art behandelt.

Trennung des Schwefels vom Wismuth. — Die Verbindung des Schwefels mit Wismuth wird blofs durch reine Salpetersäure, nicht durch Königswasser zersetzt. Der abgeschiedene Schwefel mufs erst mit Wasser, das mit einigen Tropfen Salpetersäure sauer gemacht worden ist, so lange ausgesüfst werden, bis alles Wismuthoxyd ausgewaschen worden ist. Aus der abfiltrirten Auflösung wird erst durch kohlensaures Ammoniak das Wismuthoxyd gefällt; die hiervon getrennte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure vorsichtig sauer, und schlägt durch eine Auflösung von Chlorbaryum die Schwefelsäure nieder.

Trennung des Schwefels vom Silber. — Die Verbindungen des Schwefels mit Silber werden ebenfalls nur durch reine Salpetersäure zersetzt. Aus der vom Schwefel abfiltrirten Auflösung wird das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, und aus der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Es ist hierbei zu bemerken, dafs der abgeschiedene Schwefel sehr gut mit heifsem Wasser ausgewa-

schen werden mufs, weil das entstandene schwefelsaure Silberoxyd im Wasser schwerlöslich ist. Um die Auflöslichkeit desselben zu befördern, kann man zu dem Aussüfsungswasser einige Tropfen Salpetersäure hinzufügen.

Während dieser Untersuchung ist es nothwendig, mit Sorgsamkeit zu verhüten, dafs in die salpetersaure Auflösung des Schwefelsilbers, oder der Substanz, die dasselbe enthält, nicht eine geringe Spur von Chlorwasserstoffsäure durch entwickelte saure Dämpfe im Laboratorium komme, weil dadurch der ausgeschiedene Schwefel Chlorsilber enthalten könnte.

Trennung des Schwefels vom Quecksilber. — Die Verbindungen des Schwefels mit Quecksilber können nur mit Königswasser behandelt werden, da blofse Salpetersäure sie nicht angreift. Sehr oft oxydirt sich hierbei die ganze Menge des Schwefels. Man fällt nun zuerst durch Chlorbaryum die Schwefelsäure, und bestimmt dann erst die Menge des Quecksilbers, was in diesem Falle, wegen der Anwesenheit der Salpetersäure, mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Am besten thut man dann, das Quecksilber durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu fällen; eine Methode, die schon S. 180. angeführt worden ist.

Trennung des Schwefels vom Golde und Platin. — Aus den Verbindungen des Schwefels mit Gold und Platin wird durch Glühen der Schwefel verjagt; es bleiben dann die Metalle rein zurück, deren Menge bestimmt wird. Die Quantität des Schwefels findet man nun durch den Verlust.

Trennung des Schwefels vom Zinn. — Die Verbindungen des Schwefels mit dem Zinn oxydirt man durch Königswasser; besser ist es indessen, dieselben durch Chlorgas auf die Weise zu zerlegen, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Trennung des Schwefels vom Titan. — Die

Verbindung des Schwefels mit Titan verwandelt man durch starkes Glühen beim Zutritt der Luft in Titansäure, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen Säure die Zusammensetzung der Schwefelverbindung, wenn nämlich diese durchaus rein war. Will man hingegen unmittelbar die Menge des Schwefels in dieser Verbindung finden, so ist es am besten, sie mit rauchender Salpetersäure zu oxydiren, so dafs aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird; man setzt dann Wasser hinzu und schlägt durch Ammoniak die Titansäure nieder. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure sauer und fällt durch Chlorbaryum die Schwefelsäure. — Man kann auch die Verbindung durch Chlorgas auf die Weise zerlegen, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Trennung des Schwefels vom Antimon und Arsenik. — Die Verbindungen des Schwefels mit diesen, so wie noch mit andern Metallen, untersucht man nach Methoden, die schon früher in den Abschnitten angeführt worden sind, wo von diesen Metallen die Rede gewesen ist.

Trennung des Schwefels vom Tellur. — Wenn die Verbindung durch Königswasser zersetzt wird, so mufs der rückständige Schwefel lange mit demselben behandelt werden, damit er kein Tellur enthalte. Die Schwefelsäure scheidet man auf gewöhnliche Weise; die tellurichte Säure wird, nach Abscheidung der überschüssig hinzugefügten Baryterde, durch schweflichtsaures Alkali reducirt.

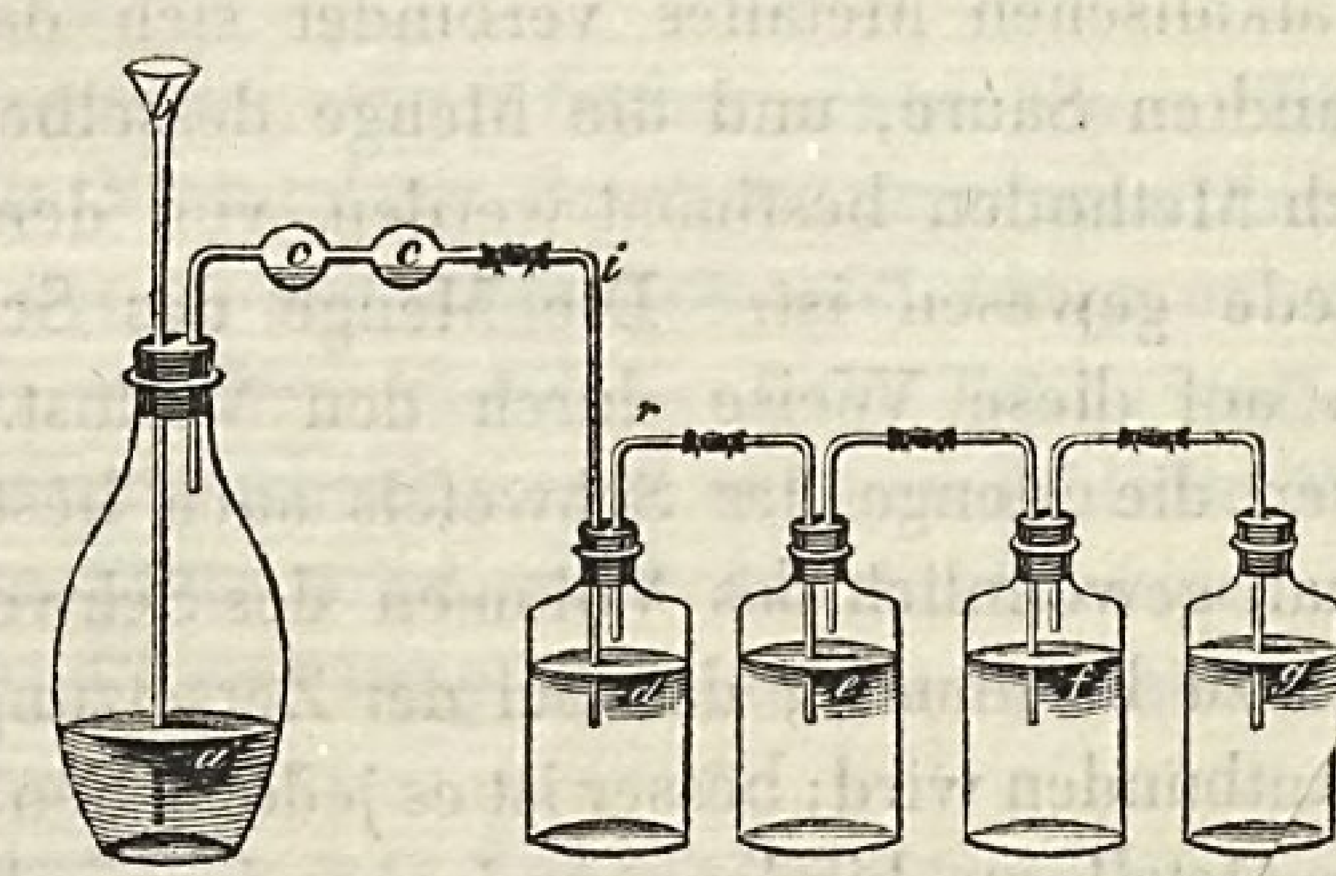
Trennung des Schwefels vom Selen. — Auch diese geschieht auf ähnliche Weise, wie die des Schwefels vom Tellur. Sollte die Verbindung durch Schmelzen mit salpetersaurem Alkali zu Selensäure und zu Schwefelsäure oxydirt worden sein, so werden diese nach einer Methode getrennt, welche weiter unten wird angeführt werden.

Trennung des Schwefels von den Metallen der Alkalien und Erden. — Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden sind deshalb schwer zu untersuchen, weil aus ihnen, selbst bei Behandlung mit solchen Säuren, die am besten oxydiren, Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Es glückt nicht immer, sie durch rauchende Salpetersäure so zu oxydiren, dafs dabei kein Verlust statt findet, da selbst diese Säure oft Spuren von Schwefelwasserstoffgas aus ihnen entwickelt. Am besten und ohne Verlust geschieht die Oxydation auf die Weise, dafs man die alkalische Schwefelverbindung in einem Gläschen abwägt, und dasselbe mit der rauchenden Salpetersäure in einer grofsen Flasche in Berührung bringt, die darauf möglichst schnell mit einem gut passenden Glasstöpsel verschlossen wird, wie dies schon oben, S. 347., angegeben ist.

Die Analyse dieser Verbindungen, wenn dieselben in Auflösungen enthalten sind, geschieht auf die Weise, dafs man sie durch eine Säure zersetzt; das entstehende Oxyd des alkalischen Metalles verbindet sich dann mit der angewandten Säure, und die Menge desselben kann hierauf nach Methoden bestimmt werden, von denen früher die Rede gewesen ist. Die Menge des Schwefels findet man auf diese Weise durch den Verlust. Will man indessen die Menge des Schwefels auch bestimmen, so pflegt man gewöhnlich das Volumen des Schwefelwasserstoffgases zu bestimmen, das bei der Zersetzung durch eine Säure entbunden wird; besser ist es jedoch, den Schwefel an ein Metall zu binden, und aus dem gebildeten Schwefelmetall den Gehalt an Schwefel zu berechnen.

Man wendet in einigen besonderen Fällen folgende Methode hierzu an: Man thut die Auflösung des gewogenen Schwefelmetalles, oder auch die trockene Verbindung des Schwefels mit dem Metall eines Alkali's oder einer alkalischen Erde, wenn man dieselbe nicht durch

rauchende Salpetersäure zersetzen will, in eine Flasche *a*, welche, wie alle übrigen Flaschen des Apparats, von geringer Gröſse sein muſs. Diese verschlieſst man luftdicht mit einem Korke, durch welchen, wie bei einer gewöhnlichen Gasentbindungsflasche, der Hals eines Trichters *b* beinahe bis auf den Boden der Flasche geht; auſserdem wird noch eine Gasentbindungsröhre dadurch geleitet. Diese Gasentbindungsröhre wird durch eine Cautschuckröhre mit einer andern Glasröhre *i* verbunden; die Glasröhre *i* geht durch den Kork, womit die Flasche *d* luftdicht verschlossen ist, und steht einen Zoll tief unter der Flüssigkeit in derselben. Durch denselben Kork geht noch eine andere Röhre *r*. Die Flasche *d* ist bis $\frac{2}{3}$ ihres Volumens mit einer metallischen Auflösung gefüllt. Die Röhre *r* steht ungefähr einen halben Zoll über der Oberfläche der Flüssigkeit und ist auſserhalb der Flasche rechtwinklicht gebogen. Auf dieselbe Weise werden vier Flaschen, *d*, *e*, *f* und *g*, mit einander verbunden, doch geschieht dies so, daſs die letzte Flasche *g* nur lose und nicht luftdicht mit einem Korke bedeckt ist. Zu der me-



tallischen Auflösung, womit die Flaschen bis zu zwei Drittel ihres Volumens gefüllt werden, kann man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyde wählen; aus dem Gewichte des erhaltenen und getrockneten Schwefelbleies berechnet man dann die Menge des zersetzten Schwefelwasserstoffgases. Besser ist es indessen, die Flaschen mit

einer Auflösung von Kupferchlorid zu füllen. In die ersten drei Flaschen, *d*, *e* und *f*, giefst man eine neutrale Auflösung desselben; in die vierte Flasche *g* thut man aber eine Auflösung von Kupferchlorid, die durch Ammoniak alkalisch gemacht worden ist, wodurch das Schwefelwasserstoffgas weit besser und schneller absorbirt wird, als durch eine blofse Kupferchloridauflösung.

Hat man keine Auflösung des Schwefelmetalles, sondern dasselbe im festen Zustande angewandt, so füllt man die Entbindungsflasche *a* so weit mit ausgekochtem Wasser, dafs der Hals des Trichters *b* tief unter die Oberfläche desselben zu stehen kommt; darauf giefst man vorsichtig die Säure, welche die Zersetzung des Schwefelmetalles bewirken soll, in kleinen Portionen durch den Trichter *b*. Gewöhnlich wählt man hierzu verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. Es entwickelt sich nun Schwefelwasserstoffgas; dies wird durch die Auflösung in den Flaschen absorbirt, wodurch sich Schwefelkupfer absondert. Man mufs darauf sehen, dafs das Gas sich nur sehr langsam entwickelt, weil bei dem raschen Strömen leicht etwas davon unabsorbirt entweichen kann. Eine langsame Entwickelung des Gases wird durch vorsichtiges Hinzugiefsen der Säure bewirkt; nothwendig ist es, dafs die Glasröhren, die in die metallischen Auflösungen hineingehen, nicht sehr tief unter der Oberfläche der Flüssigkeit endigen.

Wenn die Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases ganz aufgehört hat, ist noch der leere Raum der Entbindungsflasche *a* mit diesem Gase gefüllt; auch hat die saure Auflösung in derselben noch Schwefelwasserstoff aufgelöst. Damit so wenig wie möglich vom Gase in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, mufs man zu dem zu untersuchenden Schwefelmetall vor der Zersetzung nur wenig Wasser giefsen. Um aber alles Schwefelwasserstoffgas vollständig aus der Entbindungsflasche auszutreiben, mufs man, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat,

und die Auflösung in der Flasche durch hinzugesetzte Säure sehr sauer geworden ist, diese Flüssigkeit längere Zeit vorsichtig erhitzen, und darauf durch den Trichter *b* vorsichtig nach und nach eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak giefsen. Hierdurch wird Kohlensäuregas entwickelt, welches alles Schwefelwasserstoffgas in die andern Flaschen treibt, worin es absorbirt wird.

Wenn dies geschehen ist, nimmt man den Apparat aus einander, und filtrirt das erhaltene Schwefelkupfer so schnell wie möglich. Man hat nicht nöthig es auszusüfsen, sondern man oxydirt es, und fällt die gebildete Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz. Aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde bestimmt man die Menge des Schwefels, die in der zu untersuchenden Substanz vorhanden war. Damit aller Schwefel des Schwefelkupfers sich vollständig oxydirt, behandelt man dieses am besten mit rauchender Salpetersäure. Will man den Gebrauch derselben vermeiden und gewöhnliche Salpetersäure oder Königswasser anwenden, so mufs man das Schwefelkupfer ohne Filtrum oxydiren, um den sich ausscheidenden Schwefel bestimmen zu können; dies läfst sich indessen nur schwer ausführen.

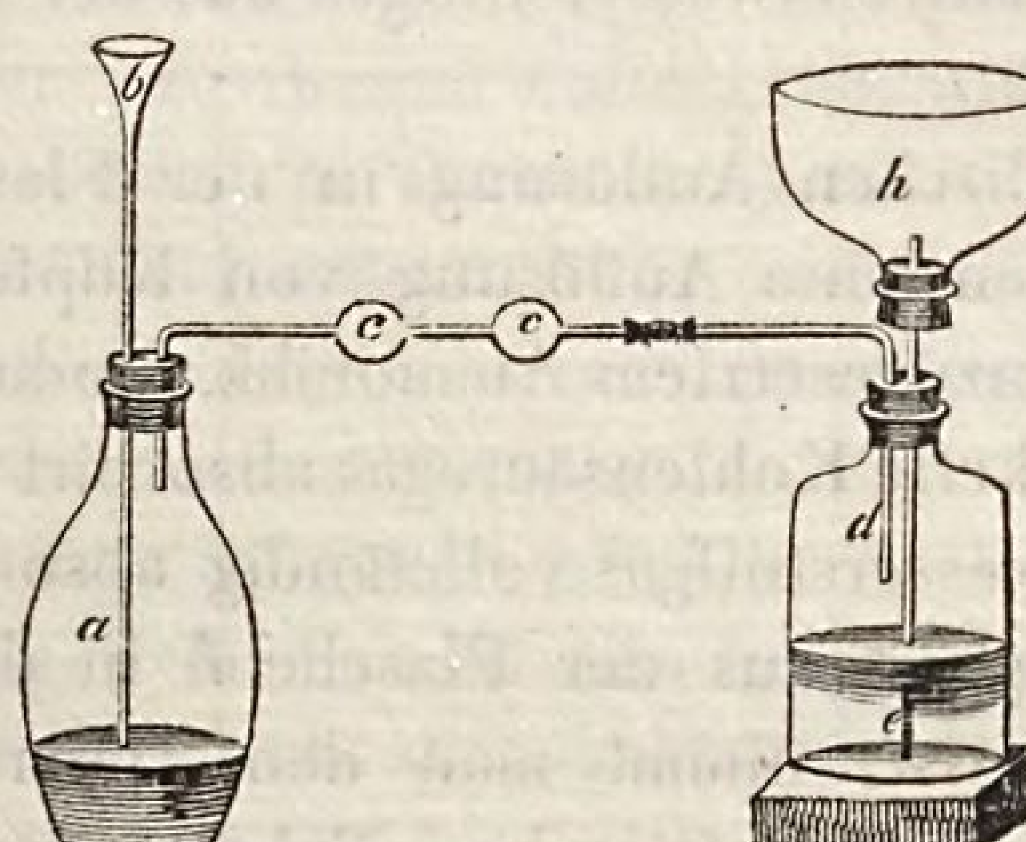
Statt der Kupferchloridauflösung darf man nicht eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, welches wohlfeiler ist, anwenden. In diesem Falle müfste man das erhaltene Schwefelkupfer gut aussüfsen; aber während des Aussüfsens kann sich etwas davon oxydiren, was besonders leicht der Fall ist, wenn die Auflösung vorher ammoniakalisch gemacht worden ist.

Hat man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd angewandt, so darf diese nicht ammoniakalisch gemacht worden sein, wenn man das erhaltene Schwefelblei wägen will, um aus dem Gewichte desselben die Menge des Schwefels zu bestimmen.

Diese Methode, den Schwefel in einer Substanz durch

Verwandlung in Schwefelwasserstoffgas zu bestimmen, ist besonders sehr gut anzuwenden, wenn aufser dem Schwefelwasserstoffgas zugleich noch andere Gasarten entwickelt werden, die von der metallischen Auflösung, wenigstens von der in den drei ersten Flaschen, *d*, *e* und *f*, nicht absorbirt werden, wie z. B. Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas.

Wenn man gewifs weifs, dafs sich bei der Zersetzung nur Schwefelwasserstoffgas entwickelt, so kann man sich eines Apparats bedienen, der weniger zusammengesetzt ist. Die Flasche *a*, in welcher die Entbindung des Gases geschieht, ist so eingerichtet, wie beim vorigen Apparate. Durch den Kork, womit die Flasche luftdicht verschlossen ist, geht ebenfalls ein Trichter *b* mit sehr langem Halse beinahe bis auf den Boden des Gefäfses; auch führt dadurch eine Gasentbindungsröhre, die durch ein Cautschuckrohr mit einer andern Röhre *d* verbunden ist. Diese ist auch wieder rechtwinklicht gebogen, und geht durch einen Kork in die luftdicht verschlossene Flasche *e*, welche mit einer metallischen Auflösung halb angefüllt ist; es geht aber die Röhre *d* nicht



in die Flüssigkeit hinein, sondern endigt ungefähr einen Zoll über der Oberfläche derselben. Aufserdem geht nun noch eine gerade Glasröhre durch den Kork der Flasche *e*, die beinahe vom Boden derselben anfängt und ziemlich weit über den Kork hervorragt. Oberhalb des Korkes

ist diese Röhre mit einer Flasche *h* verbunden, deren Boden abgesprengt worden ist. Man kann hierzu ein sogenanntes grofses Medicinglas mit abgesprengtem Boden anwenden. Die Verbindung wird so bewirkt, dafs man die Oeffnung der Flasche *h* mit einem Kork schliefst, und durch diesen die gerade Glasröhre luftdicht hineinführt, so dafs sie einige Linien aus dem Korke heraussteht.

Wenn der Apparat zusammengestellt ist, giefst man vorsichtig durch den Trichter *b* verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in die Entbindungsflasche, und entwickelt dadurch Schwefelwasserstoffgas; dies geht in die Flasche *e*, und bewirkt, dafs die metallische Auflösung in die Flasche *h* hinaufsteigt. Durch den Druck, den die Flüssigkeit in der Flasche *h* ausübt, wird das Schwefelwasserstoffgas in der Flasche *e* leicht absorbirt. Sobald kein Gas mehr entwickelt wird, erhitzt man nach und nach die saure Flüssigkeit in der Entbindungsflasche *a*, und giefst nach dem Erkalten durch den Trichter *b* vorsichtig nach und nach etwas einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, damit sich Kohlensäuregas entwickelt, welches alles Schwefelwasserstoffgas aus der Entbindungsflasche forttreibt.

Zur metallischen Auflösung in der Flasche *e* wählt man am liebsten eine Auflösung von Kupferchlorid mit überschüssig hinzugesetztem Ammoniak, wodurch auch das nachher entwickelte Kohlensäuregas absorbirt wird. Wenn alles Schwefelwasserstoffgas vollständig absorbirt worden, und die Flüssigkeit aus der Flasche *h* in die Flasche *e* zurückgeflossen ist, nimmt man den Apparat vorsichtig aus einander. Das entstandene Schwefelmetall sammelt man dann, und behandelt es auf die oben angeführte Weise.

Bei diesen Operationen, wobei ein Schwefelmetall zersetzt worden ist, mufs nun auch die Menge des Oxyds bestimmt werden, das in der Entbindungsflasche *a* durch

die hinzugesetzte Säure aufgelöst worden ist. Es kann sich indessen bei dieser Zersetzung in der Entbindungsflasche reiner Schwefel abgeschieden haben; dies geschieht immer, wenn die Schwefelungsstufe des untersuchten Schwefelmetalles höher ist, als die Oxydationsstufe, in welche das Metall verwandelt wird. In diesem Falle mufs man darauf sehen, dafs die Flüssigkeit in der Flasche *a* stets sauer bleibt, selbst nach dem Zusatze von kohlensaurem Ammoniak. Der ausgeschiedene Schwefel wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Dann erst wird die Menge des Oxyds bestimmt. Gewöhnlich geschieht dies auf die Weise, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft und die trockene Masse glüht; nach Verjagung des ammoniakalischen Salzes besteht dann der Rückstand aus dem Oxyde, verbunden mit der angewandten Säure, oder aus dem Metalle desselben, verbunden mit Chlor, wenn nämlich Chlorwasserstoffsäure angewandt worden ist.

Hat man indessen eine gröfsere Menge von dem zu untersuchenden Schwefelmetalle, so thut man wohl daran, eine neue gewogene Menge desselben durch eine Säure zu zersetzen, blofs um die Menge des entstandenen Oxyds zu bestimmen. In diesem Falle braucht man in der andern Analyse bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases die Kohlensäure nicht aus kohlensaurem Ammoniak zu entwickeln, sondern kann hierzu auch kohlensaures Kali anwenden.

Wenn das zu untersuchende Schwefelmetall sich schwierig wägen läfst, wird eine ungewogene Menge davon zersetzt. Durch das Verhältnifs des gefundenen Oxyds und des Schwefels findet man dann die Zusammensetzung.

Die gewöhnlichste und beste Methode indessen, die Menge des Schwefels in einem alkalischen auflöslichen Schwefelmetall zu bestimmen, ist folgende: Man versetzt die Auflösung in einer Flasche, die mit einem Glasstöp-

sel verschlossen werden kann, mit einem Uebermaafs einer Auflösung von Kupferchlorid, oder auch von einer Bleioxydauflösung. Nachdem das Schwefelkupfer oder das Schwefelblei sich vollkommen abgesetzt hat, filtrirt man dasselbe, und bestimmt aus demselben auf die Weise, wie es oben angeführt wurde, die Menge des Schwefels. Wenn man aus der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit das Uebermaafs des Kupferchlorids oder der Bleioxydauflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall gefällt hat, kann man in der davon getrennten Flüssigkeit noch das alkalische Metall bestimmen, das darin als Chlorid oder als Oxyd enthalten ist.

Trennung des Schwefels von mehreren andern Metallen in zusammengesetzten Schwefelverbindungen. — Die Verbindungen des Schwefels mit den meisten Metallen können noch auf die Weise analysirt werden, dafs man eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung in einem Apparate, wie S. 183. abgebildet worden ist, erhitzt, während Chlorgas darüber geleitet wird. Es destillirt Chlorschwefel ab, während die meisten Metalle, mit Chlor verbunden, zurückbleiben. Der Chlorschwefel wird eben so, wie es früher bei den flüchtigen Chlormetallen gezeigt worden ist, in eine Flasche geleitet, die bis zum vierten Theile ihres Volumens mit Wasser angefüllt ist.

Man mufs bei diesen Analysen vorsichtig sein, und durchaus nicht zu schnell das Chlorgas hindurch strömen lassen. Der Chlorschwefel erzeugt bei seiner Zersetzung durch Wasser Schwefel und schweflichte Säure, welche sich vollständig in Schwefelsäure verwandelt, wenn der leere Raum der Flasche mit feuchtem Chlorgase angefüllt ist. Man mufs daher nicht eher die zu untersuchende Verbindung erwärmen, als bis der ganze Apparat und auch der leere Raum der Flasche, die als Vorlage dient, mit Chlorgas angefüllt ist, was man durch die eigenthüm-

liche Farbe des Chlorgases sehr gut bemerken kann. Die Erwärmung geschieht durch die geringste Hitze, die man durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann. Besonders gelinde Hitze mufs man anwenden, wenn Blei in der zu untersuchenden Verbindung ist, weil durch starke Hitze Chlorblei mit den flüchtigen Chloriden verflüchtigt werden könnte. Der Schwefel, der sich bei der Zersetzung des Chlorschwefels abscheidet, sondert sich als Tropfen ab, die lange flüssig bleiben.

Aufser Chlorschwefel destilliren noch die flüchtigen Chlorverbindungen der Metalle über; die nicht flüchtigen Chlormetalle bleiben in der Kugel zurück. Man treibt durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe die flüchtigen Chlormetalle und den Chlorschwefel immer weiter nach der Flasche zu, worin sie durch das in ihr befindliche Wasser aufgelöst und zersetzt werden. Wenn sich keine flüchtige Chlorverbindungen von der Glaskugel aus mehr bilden, ist die Operation beendet; man hört alsdann nach und nach mit der Erhitzung der Glaskugel auf, und nimmt nach dem vollständigen Erkalten den Apparat aus einander. Die flüchtigen Chlormetalle müssen vorher so weit von der Glaskugel entfernt worden sein, dafs die Glasröhre bis *h* (S. 183.) möglichst frei davon ist; man schneidet dann mit einer scharfen Feile bei *h* die Glasröhre, oder sprengt dieselbe mit einer Sprengkohle ab, und läfst das untere Ende in die Flasche *k* fallen. Hierauf mufs man sogleich die Flasche mit einem gut passenden Glasstöpsel verschliefsen; denn die in dem untern Theile der Glasröhre befindlichen Chlormetalle werden durch das Wasser in der Flasche *k* plötzlich zersetzt, wobei, vorzüglich wenn eine beträchtliche Menge Chlorschwefel mit zersetzt wird, eine solche Erwärmung entsteht, dafs ein Theil davon leicht als Dampf entweicht, ehe noch das Wasser darauf einwirken kann. Sind noch kleine Mengen der flüchtigen Chlormetalle in dem nicht

abgeschnittenen Theile der Glasröhre zurückgeblieben, so schneidet man diesen ebenfalls ab, und spült ihn mit Wasser aus; diese Flüssigkeit gieſst man noch in die Flasche *k*. Man kann darauf, um das Gewicht der nicht flüchtigen Chlormetalle zu bestimmen, die Glaskugel mit den darin befindlichen Chlormetallen wägen, und nachher von der leeren und getrockneten Glaskugel wieder das Gewicht nehmen. Da man die Glaskugel mit den an beide Enden angelötheten Glasröhren schon vorher gewogen hat, ehe man die zu untersuchende Verbindung hinein gebracht hat, so braucht man nur die abgeschnittenen Theile der Glasröhre nach dem Reinigen zu trocknen, und gemeinschaftlich mit der Glaskugel und den darin befindlichen, nicht flüchtigen Chlormetallen zu wägen, woraus sich das Gewicht dieser Chlormetalle ergiebt. Wenn sich Kupfer in der Verbindung befindet, ist das Wägen der nicht flüchtigen Chlormetalle von gar keinem Nutzen, weil in diesen das Kupfer als ein Gemenge von Kupferchlorür und Kupferchlorid enthalten ist.

Die Analyse der nicht flüchtigen Chlormetalle geschieht nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich erörtert worden sind. Man behandelt sie nämlich zuerst mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser beim Zutritt der Luft. Ist Kupfer in der Verbindung, so löst sich das entstandene unlösliche Kupferchlorür nach einiger Zeit vollständig darin auf, indem es sich durch die Chlorwasserstoffsäure und den Sauerstoff der Luft in Kupferchlorid verwandelt. Ist Silber zugegen, so bleibt dies als Chlorsilber ungelöst zurück. Wenn neben dem Silber zugleich noch Blei vorhanden ist, so kann das entstandene Chlorblei vollständig vom Chlorsilber durch bloſse Behandlung mit Wasser getrennt werden. Das aufgelöste Chlorblei wird vom Chlorkupfer alsdann durch Schwefelsäure auf die Weise getrennt, wie es S. 157. angegeben ist. War in den nicht flüchtigen Chlormetallen noch Chloreisen und Chlorzink enthalten, so müssen diese

erst nach Abscheidung des Chlorsilbers durch Schwefelwasserstoffgas vom aufgelösten Blei und Kupfer getrennt werden.

In der Flüssigkeit der Vorlage sind die flüchtigen Chlormetalle aufgelöst, wenn diese hierin auflöslich sind; aufserdem befindet sich noch Schwefelsäure und Schwefel darin, deren Menge zuerst bestimmt werden mufs. Wenn man das Chlorgas, nach der vollständigen Zersetzung der zu analysirenden Substanz, noch sehr lange durch die Flüssigkeit der Vorlage streichen läfst, kann man es bisweilen dahin bringen, dafs der anfangs abgeschiedene Schwefel vollständig aufgelöst wird und sich in Schwefelsäure verwandelt; es wird hierzu zwar oft die Zeit von einigen Tagen erfordert, doch braucht man sich während dieser Zeit nicht um die Operation zu bekümmern, wenn man nur das Chlorgas auf die gewöhnliche Art sehr langsam sich entwickeln läfst.

Nach beendigter Zersetzung erwärmt man die vorgelegte Flasche höchst gelinde so lange, bis man das freie Chlor verjagt hat. Ist freier Schwefel vorhanden, so wartet man mit dem Filtriren desselben noch einige Zeit, weil der Schwefel nicht nur lange flüssig bleibt, sondern auch, nach Erwärmung der Flüssigkeit, noch einige Zeit hindurch schmierig ist. Wenn er vollkommen erhärtet ist, wird er auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, getrocknet und gewogen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit schlägt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum, oder von einem andern Baryterdesalze, die entstandene Schwefelsäure nieder, und berechnet aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge des darin befindlichen Schwefels. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man nun die Menge der Oxyde, deren Metalle als Chlorverbindungen mit dem Chlorschwefel überdestillirt worden sind.

Wenn die zu untersuchende Verbindung Schwefelantimon enthält und durch Chlorgas zerlegt werden soll,

mufs die Flüssigkeit in der Flasche, die zur Vorlage dient, aus einer schwachen Auflösung von Weinsteinsäure, zu welcher Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist, bestehen. Nach der Zersetzung scheidet man ebenfalls den ausgeschiedenen Schwefel zuerst ab, und fällt dann die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz; hierauf schlägt man das Antimon durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas nieder. Ehe man indessen das Antimon fällt, ist es nothwendig, das überschüssig zugesetzte Baryterdesalz durch Schwefelsäure zu entfernen, wobei man einen bedeutenden Ueberschufs derselben vermeiden mufs. Hierbei ist nur zu erinnern, dafs man die schwefelsaure Baryterde, deren Menge man bestimmt, filtriren mufs, wenn sie sich vollständig gesetzt hat; denn läfst man das Ganze mehrere Tage hindurch unfiltrirt stehen, so scheidet sich oft, ungeachtet der Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure, krystallisirte weinsteinsaure Baryterde ab, von welcher die schwefelsaure Baryterde ziemlich schwer vollständig durch Aussüfsen zu befreien ist. Bei genauen Analysen ist es gut, die geglühte schwefelsaure Baryterde mit Chlorwasserstoffsäure auf die Weise zu behandeln, wie es S. 263. angeführt worden ist.

Ist neben dem Schwefelantimon zugleich Schwefelarsenik in der zu untersuchenden Substanz enthalten, so mufs ebenfalls in die Flasche, die als Vorlage dient, eine Auflösung von Weinsteinsäure gethan werden; dies ist indessen nicht nöthig, wenn Schwefelarsenik allein vorhanden ist. Wenn durch Schwefelwasserstoffgas im ersteren Falle das Antimon und Arsenik als Schwefelmetalle gefällt worden sind, so wird das Schwefelarsenik vom Schwefelantimon auf die Weise getrennt, wie es S. 319. gezeigt wurde.

Enthalten die Schwefelmetalle, die durch Chlorgas zerlegt werden sollen, Schwefeleisen, so verflüchtigt sich zwar ein Theil des Eisenchlorids, doch ist es nicht möglich, die ganze Menge des Eisens als Eisenchlorid mit den

den andern flüchtigen Chlormetallen und dem Chlorschwefel überzutreiben, da man keine zu hohe Temperatur bei der Zersetzung der Schwefelmetalle anwenden darf. Wiederum kann die Operation unmöglich so eingerichtet werden, dafs alles Eisenchlorid bei den nicht flüchtigen Chlormetallen bleibt. Man läfst daher in solchen Fällen das Chlorgas so lange über die erhitzte Substanz strömen, bis aufser Eisenchlorid keine andere flüchtige Chlormetalle mehr abdestilliren. Das Eisenchlorid ist an der braungelben Farbe seines Gases und an den Krystallflittern, die es bildet, wenn es in der Röhre, worin es sich sublimirt hat, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter getrieben wird, leicht zu erkennen, und läfst sich dadurch von andern leichter flüchtigen Chlormetallen gut unterscheiden. Wenn sich nun nur noch Eisenchlorid verflüchtigt, hört man mit dem Erhitzen auf und läfst den Apparat erkalten. Der gröfste Theil des Eisenchlorids befindet sich dann in der Glaskugel bei den nicht flüchtigen Chlormetallen; man trennt es von diesen nach Vorschriften, die früher schon gegeben worden sind. Der weit geringere Theil des Eisenchlorids, der mit den flüchtigen Chlorverbindungen überdestillirt ist, wird dann von diesen getrennt. Wenn Antimon in der zu untersuchenden Substanz enthalten gewesen ist, und man deshalb Weinsteinsäure in der Flüssigkeit der Flasche hat auflösen müssen, so schlägt man erst das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas nieder, übersättigt die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und fällt dann das Eisen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak; denn auf keine andere Weise ist es in diesem Fall, wegen der Gegenwart der Weinsteinsäure, möglich, die Menge des Eisens zu bestimmen. Das entstandene Schwefeleisen wird nach der Vorschrift, welche S. 77. gegeben worden ist, in Eisenoxyd verwandelt.

Enthält die durch Chlorgas zersetzte Schwefelverbindung Schwefelzink, so findet man, wenn bei der Zer-

setzung keine zu starke Hitze angewandt worden ist, die ganze Menge des gebildeten Chlorzinks bei den nicht flüchtigen Chlormetallen. Hat man indessen eine zu starke Hitze gegeben, so befindet sich eine sehr geringe Menge Chlorzink bei den flüchtigen Chlormetallen, von denen man es dann nach Methoden trennt, die schon früher angegeben sind. Ist Antimon in der zu untersuchenden Substanz enthalten, so fällt man das Zink als Schwefelzink gemeinschaftlich mit dem Schwefeleisen. Diese beiden Schwefelmetalle oxydirt man, und trennt sie dann von einander.

Die Anwendung des Chlorgases zur Zersetzung von Schwefelmetallen ist besonders dann sehr zu empfehlen, wenn die zu untersuchende Substanz aus sehr vielen Schwefelmetallen besteht. Sie ist die einzige Methode, die man bei der Analyse von Schwefelverbindungen anwenden kann, welche Schwefelantimon und zugleich solche Schwefelverbindungen enthalten, deren Metalle in Wasser und in Säuren unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit Chlor bilden, wie z. B. Schwefelsilber und Schwefelblei, die häufig in der Natur mit Schwefelantimon verbunden vorkommen. Die Metalle dieser Schwefelverbindungen lassen sich zwar sehr gut von einander durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak trennen, dann kann aber natürlich nicht die Menge des Schwefels bestimmt werden. Will man diese Metalle durch Königswasser oxydiren, so mengt sich unlösliches Chlorsilber und schwerlösliches Chlorblei mit ausgeschiedenem Schwefel; behandelt man sie mit Salpetersäure, so erhält man Antimonoxyd, oder antimonichte Säure mit Schwefel gemengt. Man könnte nun wohl durch rauchende Salpetersäure allen Schwefel vollständig oxydiren; da indessen durch Salpetersäure das Antimonoxyd nicht gänzlich abgeschieden wird, und etwas von demselben immer aufgelöst bleibt, so ist die Methode, durch Chlorgas diese Schwefelmetalle zu zerlegen, allen andern vorzuziehen.

Alle Schwefelmetalle werden durch Chlorgas zersetzt, doch geschieht die Zersetzung nicht bei allen gleich leicht. Vorzüglich lassen sich die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen, welche zu Verbindungen gehören, die Berzelius Schwefelsalze genannt hat, sehr leicht und in kurzer Zeit ganz vollständig zersetzen. Um diese Substanzen zu zerlegen, ist daher besonders die Behandlung mit Chlorgas anzurathen, vorzüglich wenn das Schwefelantimon oder das Schwefelarsenik mit solchen Schwefelmetallen verbunden ist, deren Metalle aus sauren Auflösungen gefällt werden, wie dies fast immer der Fall ist.

Wenn indessen Schwefelantimon oder Schwefelarsenik nur mit den Schwefelverbindungen des Eisens oder anderer Metalle, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, verbunden ist, so ist das Oxydiren durch Königswasser der Behandlung mit Chlorgas vorzuziehen. Man löst dann die Schwefelmetalle in Königswasser auf, und setzt, wenn Schwefelantimon zugegen ist, Weinsteinsäure zu der Auflösung, die man noch durch Wasser gehörig verdünnt. Darauf filtrirt man den abgeschiedenen Schwefel ab, und fällt die gebildete Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man die überschüssig hinzugesetzte Baryterde durch Schwefelsäure, und fällt durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon und das Arsenik. Die vom Schwefelantimon und Schwefelarsenik abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, und schlägt dann das Eisen, oder die andern durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Auflösungen nicht fällbaren Metalle, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak nieder; wegen Gegenwart der Weinsteinsäure kann man sich hierzu keines andern Fällungsmittels bedienen. — Nur wenn Nickel vorhanden ist, mufs, da sich dieses aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak schwer

fällen läfst, die Behandlung der Verbindung mit Chlorgas der mit Königswasser vorgezogen werden.

Die Länge der Zeit, in welcher die Schwefelmetalle durch Chlorgas zerlegt werden, ist verschieden. Die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen, wie die Fahlerze, Rothgülden, Bournonit u. s. w., sind, wenn sie im gepulverten Zustande angewandt werden, nach einigen Stunden, von der Zeit an, wo der ganze Apparat sich mit Chlorgas gefüllt hatte, und wo man anfing die Verbindung zu erwärmen, vollständig zersetzt, wenn die Quantität einige Grammen beträgt. Denn diese Verbindungen werden schon in der Kälte vom Chlorgas gröfstentheils vollständig zersetzt, wenn dasselbe lange darüber geströmt hat, so dafs die nachherige Erwärmung vorzüglich nur dazu dient, die gebildeten flüchtigen Chlormetalle von den nicht flüchtigen zu trennen. Unter den nicht flüchtigen Chlormetallen ist dann nichts mehr von unzersetzter Substanz enthalten. Nicht so leicht werden einfache Schwefelmetalle zersetzt. Weit langsamer sind Verbindungen von Schwefelmetallen mit Arsenik- oder Antimonmetallen zu zersetzen, wie Glanzkobalt, Nickelglanz und Nickelspiefsglanzerz. Man kann diese Verbindungen bei Quantitäten von nur wenigen Grammen zwölf Stunden und noch länger erhitzen, während man Chlorgas darüber streichen läfst, ohne dafs dadurch eine vollständige Zersetzung erfolgt.

Wenn in der Kälte über eine Schwefelverbindung lange Chlorgas geströmt hat, so mufs man, wenn man die Kugel des Apparats zu erwärmen anfängt, alle Vorsicht anwenden, um zu verhüten, dafs die Flüssigkeit der Flasche nicht in die erwärmte Kugel trete, wodurch dieselbe zerspringt. Nach angefangener Erwärmung wird oft so viel Chlorgas von der noch nicht ganz zersetzten Verbindung absorbirt, dafs dadurch ein Steigen der Flüs-

sigkeit aus der Flasche bewirkt wird. Giefst man, um dieses Steigen zu verhüten, plötzlich zu viel Schwefelsäure in die Entbindungsflasche, so wird dadurch oft ein so rascher Strom von Chlorgas entwickelt, dafs mit dem entweichenden Chlorgase Dämpfe der flüchtigen Chlormetalle so rasch durch das Wasser der Flasche strömen können, dafs sie entweichen, ohne davon absorbirt zu werden. Jeder, der in dieser Art der Analyse nicht geübt ist, wird gewifs im Anfange das Unglück haben, bei der Erwärmung der Kugel das Steigen des Wassers der Flasche in dieselbe nicht verhindern zu können. Nur nach einigen Versuchen erlernt man die Vorsichtsmaafsregeln, die dieses Steigen verhüten.

Ist die Zersetzung durch Chlor nicht vollständig geschehen, so mufs man die nicht flüchtigen Chlormetalle in der Kugel in Wasser auflösen und die unzersetzte Substanz abfiltriren; es wird dann das Gewicht derselben bestimmt und von dem der angewandten Substanz abgezogen. Wenn unter den nicht flüchtigen Chlormetallen Chlorsilber enthalten ist, so bleibt dies neben der unzersetzten Verbindung zurück; man könnte dies wohl durch Ammoniak auflösen, da indessen geschmolzenes Chlorsilber schwer in Ammoniak auflöslich ist, so wird dadurch die Analyse noch verwickelter. In diesen Fällen ist daher die Zersetzung durch Chlorgas weniger zu empfehlen.

Die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen werden schon in ganzen Stücken durch Chlorgas vollständig zersetzt. Es ist indessen nothwendig, fast alle in der Natur vorkommende Schwefelverbindungen, die durch Chlorgas zersetzt werden sollen, gepulvert anzuwenden, weil sie in Stücken fast alle bei der ersten Einwirkung der Hitze decrepitiren, wodurch sehr leicht Stücke aus der Glaskugel geschleudert, und in die Flasche, die als

Vorlage dient, geworfen werden können. — Die andern Schwefelmetalle, die schwerer zu zersetzen sind, müssen immer nur gepulvert angewandt werden.

Einige, aber nur sehr wenige Schwefelmetalle verwandeln sich in regulinische Metalle, wenn sie in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt werden. Die Zusammensetzung dieser Schwefelmetalle kann man daher finden, wenn man sie in einem solchen Apparate, wie S. 116. abgebildet ist, erhitzt; es entwickelt sich dann Schwefelwasserstoffgas, und die Metalle bleiben rein zurück. Von den häufiger vorkommenden Schwefelmetallen lassen sich nur Schwefelantimon, Schwefelwismuth und Schwefelsilber auf diese Weise, bei einer Hitze, welche das Glas nicht angreift, vollständig in regulinische Metalle verwandeln. Eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelsilber, die in der Natur unter dem Namen dunkles Rothgültigerz vorkommt, kann daher auf diese Weise in eine Legirung von Antimon und Silber verwandelt werden. Man kann dann die Quantität beider Metalle bestimmen, und das, was an der angewandten Menge fehlt, für Schwefel rechnen; dies darf indessen nur dann geschehen, wenn nicht die geringste Spur von Schwefelarsenik zugleich in der Verbindung enthalten ist.

Bestimmung des Schwefels in Verbindungen von Schwefelmetallen mit Metalloxyden. — Besteht eine zu untersuchende Substanz aus einem Schwefelmetall und dem Oxyde desselben Metalles, so ist die Untersuchung leicht, wenn das Schwefelmetall und das Oxyd durch Erhitzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas sich in regulinisches Metall verwandeln lassen. Dies ist jedoch unter allen Schwefelmetallen, die Verbindungen mit Oxyden bilden, nur bei dem Schwefelantimon der Fall. Die Verbindungen des Schwefelantimons mit dem Antimonoxyd werden durch Wasserstoffgas in einem solchen Apparate, wie S. 94. abgebildet ist, zerlegt. Das

entstehende Schwefelwasserstoffgas entweicht, während das Wasser, welches durch den Sauerstoff des Oxyds gebildet wird, theils in der Glaskugel *g* sich condensirt, theils in der Röhre *h*, die mit Chlorcalcium angefüllt ist, absorbirt wird. Man bestimmt die Menge des erhaltenen Metalles, so wie die des gebildeten Wassers, und findet daraus leicht die Menge des Oxyds; aus der Menge des Oxyds ergiebt sich die des Schwefelmetalles. Enthält die Verbindung nur eine geringe Menge des Oxyds, oder wendet man nur eine geringe Menge der Verbindung zur Untersuchung an, so kann man die Glaskugel *g* fortlassen, und die Glasröhre der Kugel *e* unmittelbar mit der Röhre *h* verbinden. Diese Methode der Analyse ist einer andern vorzuziehen, nach welcher man das Antimonoxyd durch eine schwache Säure, oder durch ein saures Salz, wie z. B. durch Weinstein, vom Schwefelantimon zu trennen sucht. Ist die zu untersuchende Verbindung in einem sehr fein zertheilten Zustande, so kann durch anhaltendes Kochen mit Weinstein und Wasser Schwefelantimon zerlegt werden.

Hat man nun Verbindungen von solchen Schwefelmetallen und Oxyden zu untersuchen, die sich in diesen Verbindungen durch Wasserstoffgas nicht reduciren lassen, so mufs man sie auf dieselbe Weise behandeln, wie man Schwefelmetalle allein zu untersuchen pflegt. Man digerirt eine gewogene Menge davon mit Salpetersäure oder Königswasser, und bestimmt die Menge des Schwefels, so wie die der entstandenen Schwefelsäure; darauf bestimmt man die Menge des Metalloxyds, das zum Theil schon vorhanden gewesen, zum Theil durch Einwirkung der Salpetersäure entstanden ist, und berechnet dann leicht die Menge des Schwefelmetalles, und auch die des Oxyds.

Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Verbindungen. — Wie die schwefelsauren Verbindungen analysirt werden, ergiebt sich zum Theil

schon von selbst aus dem, was im Vorhergehenden darüber gesagt worden ist. Die auflöslichen schwefelsauren Verbindungen löst man in Wasser auf, und fällt die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, wozu man in den meisten Fällen eine Auflösung von Chlorbaryum anwendet. Soll Schwefelsäure vermittelst der Auflösung eines Baryterdesalzes aus einer neutralen schwefelsauren Auflösung gefällt werden, so ist es gut, die Auflösung durch etwas Chlorwasserstoffsäure sauer zu machen. Enthält die schwefelsaure Auflösung freies Ammoniak, so ist es nöthig, dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure zu übersättigen, weil sich sonst nach Hinzufügung der Auflösung des Baryterdesalzes, aufser schwefelsaurer Baryterde, auch nach einiger Zeit kohlensaure Baryterde bilden würde. Aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde berechnet man dann die darin befindliche Menge Schwefelsäure. Bevor man die abfiltrirte Flüssigkeit weiter untersucht, scheidet man gewöhnlich die überschüssig zugesetzte Baryterde durch Schwefelsäure ab, und bestimmt dann die Menge der Base, die mit der Schwefelsäure verbunden war.

Ist aber die zu untersuchende schwefelsaure Verbindung unlöslich in Wasser, wie dies z. B. bei mehreren basischen schwefelsauren Salzen der Fall ist, so löst man sie durch Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auf, und versetzt dann die mit Wasser verdünnte Auflösung mit der Auflösung eines Baryterdesalzes.

Wenn die schwefelsaure Verbindung auch in Säuren unlöslich, oder wenigstens sehr schwerlöslich ist, mufs man einen andern Weg einschlagen. Solche schwerlösliche oder unlösliche schwefelsaure Salze sind die Verbindungen der Schwefelsäure mit der Baryterde, der Strontianerde, der Kalkerde und dem Bleioxyde. Die schwefelsaure Kalkerde wird vollständig zersetzt, wenn sie im gepulverten Zustande mit einem Ueberschufs einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron

gekocht wird. Man erhält dann kohlensaure Kalkerde, die unlöslich ist und abfiltrirt wird; man süfst sie darauf aus, trocknet sie und bestimmt dann das Gewicht derselben. Man kann sie auch nach dem Wägen glühen, aber da sie durch Glühen etwas Kohlensäure verlieren könnte, so mufs die geglühte Kalkerde, wie geglühte oxalsaure Kalkerde, mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt werden, wie es oben, S. 20., angegeben ist. Die von der kohlensauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit, die aufser schwefelsaurem Alkali noch überschüssig hinzugesetztes kohlensaures Alkali enthält, wird vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und dann mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Es wird hierdurch schwefelsaure Baryterde gefällt, aus deren Gewicht man die Menge der Schwefelsäure berechnet.

Die andern, in Wasser und Säuren unlöslichen oder schwerlöslichen schwefelsauren Verbindungen können nur vollständig durch kohlensaures Kali oder Natron zerlegt werden, wenn man sie damit schmilzt. Ein Theil der sehr fein zerriebenen unlöslichen schwefelsauren Verbindung wird in einem Platintiegel mit drei Theilen kohlensaurem Alkali gemengt, und dann einem solchen Feuer ausgesetzt, dafs die Mengung schmilzt. Ist schwefelsaures Bleioxyd zugegen, so mufs man sich hüten, eine zu starke und lange anhaltende Hitze zu geben, weil sich dann etwas Blei leicht regulinisch ausscheiden und den Platintiegel sehr verderben kann. Man giebt in diesem Falle nur eine solche Hitze, dafs die Masse nicht ordentlich zusammenfliefst.

Die geglühte Masse wird darauf mit Wasser aufgeweicht. Enthält die Verbindung kein Bleioxyd, sondern nur Strontianerde und Baryterde, so bleiben bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser kohlensaure Strontianerde und kohlensaure Baryterde ungelöst zurück, welche, nach dem Aussüfsen, in Chlorwasserstoffsäure auf-

gelöst werden; in der Auflösung bestimmt man dann die Menge jeder Erde nach früher angeführten Methoden. Die von den kohlensauren Erden abfiltrirte Flüssigkeit enthält, aufser schwefelsaurem Alkali, noch das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali; man übersättigt sie vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure, und fällt aus der sauren Auflösung die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Aus dem Gewichte der gebildeten schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge der in derselben befindlichen Schwefelsäure, die auch in der untersuchten Verbindung enthalten war.

Enthält die schwefelsaure Verbindung Bleioxyd, so wird, nach dem Glühen mit kohlensaurem Alkali, bei der Behandlung mit Wasser, eine sehr geringe Spur von Bleioxyd aufgelöst. Man fällt diese aus der Auflösung, wenn man die Menge der Schwefelsäure nicht bestimmen will, unmittelbar durch etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelblei. Will man aber auch die Menge der Schwefelsäure in der Auflösung bestimmen, so übersättigt man die Flüssigkeit mit Salpetersäure, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde; zu der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit setzt man dann etwas Schwefelwasserstoffwasser, wodurch die Spuren von Blei als Schwefelblei gefällt werden. — Was von der mit kohlensaurem Alkali geglühten Masse, bei der Behandlung mit Wasser, ungelöst zurückgeblieben ist, besteht aus Bleioxyd. Man glüht dies, wenn es rein ist, in einem kleinen Porcellantiegel und bestimmt die Menge desselben; oder man löst es, wenn es andere Bestandtheile, wie z. B. Eisenoxyd, enthält, in Salpetersäure auf, und trennt es von den fremden Bestandtheilen auf die Weise, wie es früher angegeben worden ist.

Trennung der schwefelsauren Salze von Schwefelmetallen. — Da mehrere im Wasser auflösliche Schwefelmetalle, wie z. B. Schwefelkalium und

Schwefelnatrium, im Alkohol auflöslich sind, während die meisten schwefelsauren Salze darin unauflöslich sind, so kann in sehr vielen Fällen die Trennung beider durch Alkohol geschehen, wenn die Verbindung im festen Zustande untersucht werden kann. Es ist dies der Fall bei den Verbindungen der schwefelsauren Alkalien mit den entsprechenden Schwefelmetallen, Verbindungen, welche durch Schmelzen von kohlensauren Alkalien mit Schwefel entstehen. Man digerirt die Verbindung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit Alkohol, und süfst das darin unlösliche schwefelsaure Salz mit Alkohol aus, worauf man es trocknet, glüht und sein Gewicht bestimmt. Enthielt die Verbindung aufserdem noch unzersetztes kohlensaures Alkali, so bleibt dies, als unlöslich im Alkohol, bei dem schwefelsauren Alkali zurück. — In der alkoholischen Auflösung des Schwefelmetalles könnte man die Menge des Schwefels auf die Weise bestimmen, dafs man zu derselben einen Ueberschufs von einer alkoholischen Auflösung eines Metallsalzes setzt, dessen Metall mit dem Schwefel ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Man könnte dazu eine alkoholische Auflösung von Kupferchlorid anwenden. Das aufgelöste Schwefelmetall mufs in einer Flasche, welche durch einen Glasstöpsel verschlossen werden kann, enthalten sein, und auch die Fällung darin geschehen, um so viel wie möglich die Einwirkung der atmosphärischen Luft zu verhindern. Das erhaltene Schwefelkupfer wird, ohne dafs es ausgesüfst worden ist, durch rauchende Salpetersäure vollständig oxydirt, und aus der Menge der erhaltenen Schwefelsäure, die vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum gefällt werden mufs, die Menge des Schwefelmetalles berechnet. Man könnte auch in der Auflösung des Schwefelmetalles statt des Schwefels die Menge des alkalischen Metalles bestimmen.

Die Trennung des Schwefelbaryums von der schwefelsauren Baryterde in der Verbindung beider kann durch

blofses heifses, luftfreies Wasser beim Ausschlufs der Luft geschehen.

Kann die Verbindung des Schwefelmetalles mit dem schwefelsauren Salze nicht in fester Form, sondern nur in einer wäfsrigen Auflösung untersucht werden, so kann man in einem bestimmten Theile derselben die Menge des aufgelösten Schwefelmetalles durch Kupferchloridauflösung auf die Weise bestimmen, wie es so eben gezeigt worden ist; in einem andern Theile der Auflösung bestimmt man die Menge der Schwefelsäure, und berechnet daraus die Menge des schwefelsauren Salzes. Dies geschieht am besten auf die Weise, dafs man zu der Auflösung Chlorbaryum setzt, wodurch die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird. Da aber die Auflösung in manchen Fällen kohlensaures Alkali enthalten könnte, so würde dann mit der schwefelsauren Baryterde auch kohlensaure Baryterde gefällt worden sein. Es ist daher immer gut, die Flüssigkeit über der gefällten schwefelsauren Baryterde abzugiefsen, und letztere dann mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln. Es ist von keinem Nachtheil, wenn die schwefelsaure Baryterde mit etwas gefälltem Schwefel verunreinigt ist, denn dieser wird beim Glühen der schwefelsauren Baryterde verflüchtigt.

Trennung der Schwefelsäure von der selenichten Säure. — Kommen beide Säuren in einer Auflösung vor, so können sie, nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, durch eine Auflösung von Chlorbaryum getrennt werden, durch welche die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird, während die selenichtsaure Baryterde in der freien Chlorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt. Nach Abscheidung der ersteren kann die selenichte Säure vermittelst schweflichtsauren Alkali's als Selen gefällt werden. — In den Salzen beider Säuren können dieselben auf ähnliche Weise bestimmt werden.

Trennung der Schwefelsäure von der Se-

lensäure. — Die Trennung beider Säuren, sowohl wenn dieselbe im freien Zustande, als auch in Salzen vorkommen, kann auf die Weise geschehen, daſs man die concentrirte Auflösung derselben, oder die trocknen Salze, nachdem sie in wenigem Wasser aufgelöst worden sind, nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, so lange vorsichtig kocht, bis man keinen Geruch von Chlor mehr bemerkt, und alle Selensäure vollständig in selenichte Säure verwandelt worden ist, die von der Schwefelsäure auf die oben angeführte Art getrennt werden kann.

In Salzen, die unlöslich im Wasser und in Säuren sind, könnte die Trennung auf ähnliche Weise durch's Kochen mit Chlorwasserstoffsäure geschehen. Da indessen in diesen unlöslichen Salzen die Reduction der Selensäure zu selenichter Säure durch Chlorwasserstoffsäure sehr schwierig ist, so ist folgende, von Berzelius vorgeschlagene, Methode wenigstens bei der Trennung der schwefelsauren und selensauren Baryterde anzuwenden: Man erhitzt eine gewogene Quantität derselben in einem Apparate, wie er S. 116. abgebildet ist, in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Die selensaure Baryterde reducirt sich dadurch zu Selenbaryum mit einer solchen Heftigkeit, daſs eine Feuererscheinung dabei bemerkt werden kann, während die schwefelsaure Baryterde unverändert bleibt. Die Masse behält dabei ihr Ansehen unverändert. Wenn kein Wasser mehr gebildet wird, hört man mit der Erhitzung auf. Man behandelt darauf die Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure; diese löst das Selenbaryum unter Entwickelung von Selenwasserstoffgas auf, weshalb, da dieses heftig auf die Nase wirkt, die Auflösung unter einem Rauchfange geschehen muſs. Die schwefelsaure Baryterde bleibt ungelöst zurück. Gewöhnlich wird die Flüssigkeit durch die in der Chlorwasserstoffsäure enthaltene Luft, welche etwas Selenwasserstoffgas zersetzt, blaſsroth, von welcher Farbe die schwefelsaure Baryterde jedoch leicht durch Digestion mit Kö-

nigswasser, oder einfacher durch's Glühen befreit werden kann.

Trennung der Schwefelsäure von der arsenichten Säure und der Arseniksäure. — Wenn die Säuren im freien Zustande oder in Salzen vorkommen, so wird zu der Auflösung derselben Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, und dann eine Auflösung von einem Baryterdesalze zugesetzt. Sind die Salze im Wasser unlöslich, so werden sie durch Chlorwasserstoffsäure, oder in einigen Fällen durch Salpetersäure aufgelöst, und dann zu der verdünnten sauren Auflösung eine Auflösung des Baryterdesalzes hinzugefügt. Es wird hierdurch nur die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt; die Baryterdesalze der Arseniksäure und der arsenichten Säure bleiben durch die freie Säure aufgelöst. Man bestimmt die Mengen dieser Säuren alsdann, indem man sie durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik fällt, doch mufs vorher, vermittelst verdünnter Schwefelsäure, die überschüssig zugesetzte Baryterde fortgeschafft werden, was auch geschehen mufs, wenn man diese Säuren nach der Methode von Berthier bestimmen will (S. 307.).

Trennung der Schwefelsäure von der Vanadinsäure und dem Vanadinoxyd. — Die Schwefelsäure kann von der Vanadinsäure durch blofses Erhitzen getrennt werden. Soll aber die Schwefelsäure quantitativ in einer Auflösung bestimmt werden, welche Vanadinsäure oder Vanadinoxyd enthält, so geschieht dies zwar durch eine Auflösung von Chlorbaryum; aber die auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Baryterde enthält, wenn auch die Auflösung vor der Fällung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, nach Berzelius, nach dem Auswaschen noch etwas Vanadinoxyd, weshalb sie auch im feuchten Zustande einen schwachen Stich in's Blaue hat, und nach dem Glühen einen Stich in's Gelbe bekommt. Die schwefelsaure Baryterde wird gewogen und darauf mit zweifach schwefel-

saurem Kali geschmolzen, welches davon gelb wird. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, und nach dem vollkommenen Auswaschen glüht man die schwefelsaure Baryterde und bestimmt ihr Gewicht. Die kleine Menge der Vanadinsäure, welche mit der schwefelsauren Baryterde zuerst niedergefallen ist, erfährt man nun durch den Verlust. — In der von der zuerst erhaltenen schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Baryterde durch Schwefelsäure, und erhält durch Abdunsten und Glühen der abgedunsteten Masse, zur Entfernung der Schwefelsäure, die Vanadinsäure. Zu der Menge derselben rechnet man die kleine Menge hinzu, welche mit der schwefelsauren Baryterde sich gefällt hatte.

Trennung der Schwefelsäure von der Chromsäure. — Die Trennung der Schwefelsäure von der Chromsäure, so wie die der schwefelsauren Salze von den chromsauren Salzen, geschieht, ähnlich wie die Trennung der Schwefelsäure von der Selensäure, am besten auf folgende Weise: Man löst die Verbindung in wenigem Wasser auf, und kocht, nach einem hinlänglichen Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, die Auflösung vorsichtig so lange, bis kein Geruch nach Chlor mehr zu bemerken ist. Darauf wird die Auflösung mit Wasser verdünnt. Man mufs zuerst das gebildete Chromoxyd durch Ammoniak fällen, und dann aus der davon abfiltrirten und durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemachten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes als schwefelsaure Baryterde niederschlagen, oder umgekehrt, erst durch die Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure fällen, und darauf durch Ammoniak das Chromoxyd; doch mufs dann durch Schwefelsäure die überschüssig hinzugesetzte Baryterde vorher hinweggeschafft werden, weil sonst das gefällte Chromoxyd Baryterde enthalten würde (S. 298.). — Ein Zusatz von Alkohol zur Chlorwasserstoffsäure, um die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd zu beschleuni-

gen, darf nicht angewandt werden, weil dann nicht die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde würde gefällt werden können.

In den im Wasser und in Säuren unlöslichen Verbindungen beider Säuren geschieht die Trennung ebenfalls vermittelst Kochen mit Chlorwasserstoffsäure; es ist indessen nöthig, dafs dieselben im sehr fein gepulverten oder fein geschlämmten Zustande angewandt werden, weil sonst die ungelöst zurückbleibende schwefelsaure Verbindung leicht etwas von der unzersetzten chromsauren behält und dadurch gefärbt wird. — Man könnte auch die unlösliche Verbindung mit kohlensaurem Alkali schmelzen, und auf ähnliche Weise beide Säuren bestimmen, wie bei den unlöslichen schwefelsauren und selensauren Salzen (S. 376.).

Bestimmung der schweflichten Säure in schweflichtsauren Verbindungen. — Die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen werden am besten auf die Weise analysirt, dafs man sie oxydirt und dadurch in schwefelsaure Salze verwandelt, welche dann nach den Methoden untersucht werden, die oben angegeben worden sind. Das Oxydiren dieser Verbindungen mufs indessen mit Vorsicht geschehen. Hat man eine concentrirte Auflösung derselben, so ist es nöthig, diese mit starker Salpetersäure oder Königswasser zu versetzen und eine längere Digestionshitze anzuwenden, damit die Verbindung vollständig oxydirt wird. Um jedem Entweichen von schweflichtsaurem Gase zuvorzukommen, ist es auch gut, die zu oxydirende Auflösung zu erwärmen, bevor man die starke Salpetersäure hinzusetzt; am besten nimmt man hierzu die rauchende Salpetersäure.

Ist indessen die Auflösung der schweflichtsauren Salze im verdünnten Zustande, oder ist diese Säure im freien Zustande in der Flüssigkeit vorhanden, so kann dieselbe durch Salpetersäure nicht gut höher oxydirt werden. Es ist dann am besten, durch die Auflösung Chlorgas so lan-

lange strömen zu lassen, bis die vollständige Oxydation derselben zu Schwefelsäure vollständig erfolgt ist. Es ist nothwendig, die Flüssigkeit, nachdem sie in der Kälte mit Chlorgas gesättigt ist, zu erwärmen, und dann mit dem Durchleiten des Chlorgases durch die erwärmte Flüssigkeit fortzufahren. Man fällt diese dann durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, und berechnet aus der Menge der Schwefelsäure die der schweflichten Säure.

Wenn man die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen im trocknen Zustande zu untersuchen hat, so oxydirt man sie in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit rauchender Salpetersäure auf die Weise, wie es oben bei der Oxydation der Schwefelverbindungen gezeigt worden ist (S. 347.). Hat man ein schweflichtsaures Salz oxydirt, so kann man die oxydirte Masse, wenn die Base nicht flüchtig ist und das Salz neutral war, in einer Platinschale glühen, wodurch dann ein neutrales schwefelsaures Salz entsteht.

Besser als durch rauchende Salpetersäure können die schweflichtsauren Salze in fester Form durch Glühen mit salpetersaurem Kali oxydirt werden. Man mengt eine gewogene gepulverte Menge des zu untersuchenden Salzes mit der vier- bis fünffachen Menge von gepulvertem salpetersauren Kali, und legt auf das Gemenge noch etwas salpetersaures Kali. Man erwärmt das Ganze in einem Porcellantiegel nach und nach bis zum Schmelzen der Masse, wodurch die schweflichte Säure, unter Entwickelung von salpetrichter Säure, zu Schwefelsäure oxydirt wird. Wird das salpetersaure Kali mit einer gleichen Menge von kohlensaurem Kali oder Natron gemengt, so kann das Gemenge in einem Platintiegel über der Spirituslampe erhitzt werden. Die erkaltete Masse wird mit Wasser übergossen, worin sie sich auflöst, wenn sie nicht Basen enthält, die mit der Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden; die Auflösung wird darauf mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, die Schwefelsäure durch eine

Auflösung von Chlorbaryum gefällt, und aus der Menge der erhaltenen Schwefelsäure die der schweflichten Säure berechnet.

Statt des salpetersauren Kali's kann man sich des chlorsauren Kali's bedienen. Es ist gut, dasselbe mit kohlensaurem Kali oder Natron, und dann mit dem zu untersuchenden schweflichtsauren Salze zu mengen. Das Gemenge wird in einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt; die geglühte Masse wird darauf eben so wie die mit salpetersaurem Kali geschmolzene behandelt.

Bestimmung der Unterschwefelsäure und deren Salze. — Befindet sich diese Säure oder deren Salze in concentrirten Auflösungen, so werden dieselben, wie die der schweflichtsauren Salze, durch starke Salpetersäure oxydirt. Man mufs hierbei Wärme anwenden, weil die Oxydation in der Kälte nicht geschieht. Man kann auch die Auflösungen durch Chlorgas oxydiren, während man sie erhitzt. Die durch Oxydation der Unterschwefelsäure erhaltene Schwefelsäure wird durch die Auflösung eines Baryterdesalzes gefällt, und aus der Menge derselben die der Unterschwefelsäure berechnet.

Wenn man trockene neutrale unterschwefelsaure Salze auf die Weise untersucht, dafs man sie vermittelst rauchender Salpetersäure oxydirt, so darf das Oxydirte nicht bis zur Trocknifs abgedampft und die trockene Masse geglüht werden; denn durch diese Oxydation entstehen zweifach schwefelsaure Salze, oder neutrale schwefelsaure Salze und überschüssige Schwefelsäure. Man mufs deshalb die durch Salpetersäure oxydirte Masse mit Wasser verdünnen, und die Menge der erhaltenen Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes bestimmen.

Die Oxydation der Unterschwefelsäure zu Schwefelsäure in ihren Verbindungen kann, wie die Oxydation der schweflichtsauren Salze, durch Schmelzen in einem Platintiegel mit salpetersaurem Kali oder chlorsaurem Kali geschehen, die mit kohlensaurem Kali oder Natron ge-

mengt sind. Die geglühte Masse wird eben so behandelt, wie die der durch die genannten Stoffe oxydirten schweflichtsauren Verbindungen. Es ist indessen nöthig, bei der Oxydation der unterschwefelsauren Salze mehr Vorsicht anzuwenden, als bei der der schweflichtsauren, weil die Einwirkung etwas lebhafter ist.

Man kann auch die trocknen unterschwefelsauren Salze auf die Weise untersuchen, dafs man eine gewogene Quantität davon glüht. Es bleibt dann ein neutrales schwefelsaures Salz zurück, dessen Quantität man bestimmt; schweflichtsaures Gas und das Krystallisationswasser entweichen während des Glühens. Die in dem schwefelsauren Salze befindliche Schwefelsäure enthält halb so viel Schwefel, als die Unterschwefelsäure in der Verbindung. Hieraus berechnet man den Gehalt derselben, woraus sich dann auch die Menge des Krystallisationswassers ergiebt.

Bestimmung der unterschweflichten Säure und deren Salze. — Wenn unterschweflichtsaure Salze im festen Zustande zu untersuchen sind, so müssen sie, wie die trocknen unterschwefelsauren Salze, vermittelst rauchender Salpetersäure mit der gehörigen Vorsicht oxydirt werden. Die oxydirte Masse wird mit Wasser verdünnt. Hat sich dabei etwas Schwefel ausgeschieden, so wird er auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und für sich bestimmt. Aus der Flüssigkeit wird durch eine Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure gefällt, und aus ihr die Menge der unterschweflichten Säure berechnet.

Soll die Oxydation eines unterschweflichtsauren Salzes vermittelst Schmelzen mit salpetersaurem oder mit chlorsaurem Kali geschehen, so mufs man dabei vorsichtiger verfahren, als bei der Behandlung der schweflichtsauren und unterschwefelsauren Verbindungen durch jene Stoffe, denn die Einwirkung ist weit heftiger. Das salpetersaure oder das chlorsaure Kali mufs, mit einem Zu-

satze von kohlensaurem Kali oder Natron, recht innig mit der unterschweflichtsauren Verbindung in einem Platintiegel gemengt, und die Mengung noch mit dem oxydirenden Salze bedeckt werden. Nach dem Schmelzen behandelt man die Masse mit Wasser, Chlorwasserstoffsäure und einer Auflösung von Chlorbaryum, wie die mit den genannten oxydirenden Salzen behandelten schweflichtsauren und unterschwefelsauren Verbindungen.

Ist indessen ein unterschweflichtsaures Salz in einer Auflösung enthalten, so kann in derselben nicht gut die unterschweflichte Säure weder durch Salpetersäure, oder durch Königswasser, noch selbst durch Chlorgas mit Sicherheit und ohne Verlust in Schwefelsäure verwandelt werden. Die unterschweflichte Säure wird in den Auflösungen ihrer Salze durch freie Säuren in schweflichte Säure und in sich absetzenden Schwefel zersetzt; es dauert ziemlich lange, ehe diese Zersetzung vollendet ist, aber es ist dabei leicht zu befürchten, dafs selbst bei der Behandlung mit Chlorgas etwas schweflichte Säure entweichen kann, vorzüglich wenn der Strom des Chlorgases zu langsam geht. Es ist deshalb vorzuziehen, die unterschweflichte Säure in ihren neutralen Auflösungen auf eine andere Weise zu bestimmen.

Es geschieht dies am besten folgendermaafsen: Man vermischt die Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes mit einer verdünnten Auflösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd, doch so, dafs letztere in einem ziemlich grofsen Ueberschusse vorhanden ist. Man erwärmt darauf das Ganze. Die unterschweflichte Säure wird dadurch zersetzt; die Hälfte des Schwefels derselben verwandelt sich durch den ganzen Sauerstoffgehalt der Säure und den des zersetzten Silberoxyds in Schwefelsäure, die als schwefelsaures Silberoxyd in der Auflösung bleibt; die andere Hälfte des Schwefels verbindet sich mit dem reducirten Silber, und scheidet sich als schwarzes Schwefelsilber aus. Man filtrirt dasselbe, und süfst es gut aus,

was am besten mit heifsem Wasser geschieht, da das schwefelsaure Silberoxyd schwerlöslich ist. In der abfiltrirten Auflösung bestimmt man durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, welche frei von Chlorbaryum sein mufs, die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde, und kann aus der Menge derselben schon die der unterschweflichten Säure berechnen, da die entstandene Schwefelsäure die Hälfte des Schwefels der ganzen Menge der unterschweflichten Säure enthält. Auf eine ähnliche Weise liefse sich auch aus der Menge des erhaltenen Schwefelsilbers die Menge der unterschweflichten Säure berechnen, da es auch die Hälfte des Schwefels derselben enthält.

Es ist bei dieser Methode der Untersuchung nothwendig, dafs die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds verdünnt angewandt wird, damit die frei werdende Salpetersäure nicht oxydirend auf das entstandene Schwefelsilber wirken kann, zumal da das Ganze, der schnelleren Zersetzung wegen, erwärmt werden mufs. Es würde dadurch der Schwefelsäuregehalt in der Auflösung vermehrt werden. Wenn in der Auflösung ein Chlormetall enthalten ist, so wird das gebildete Schwefelsilber mit Chlorsilber gemengt werden; es ist dann also eine gröfsere Menge von Silberoxydauflösung nöthig, da dieselbe im Ueberschusse vorhanden sein mufs.

Trennung der unterschweflichtsauren Salze von Schwefelmetallen. — Die Verbindungen beider entstehen, wenn Schwefel mit einem wasserhaltigen Alkali geschmolzen, oder mit der Auflösung desselben gekocht wird. Die Analyse dieser Verbindungen, wenn dieselben im aufgelösten Zustande untersucht werden sollen, geschieht auf die Weise, dafs man zuerst die Auflösung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel gut verschlossen, und dadurch gegen den Luftzutritt geschützt werden kann, mit einem neutralen Salze von Zinkoxyd vermischt. Es wird dadurch aus dem aufgelösten Schwe-

felmetall weifses Schwefelzink gefällt, welches, nachdem es sich vollständig gesenkt hat, sogleich abfiltrirt und mit wenigem Wasser ausgesüfst werden mufs. Man darf zum Aussüfsen dieses Schwefelzinks nicht Wasser anwenden, zu welchem etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt worden ist. Es ist deshalb nöthig, das Filtriren sehr zu beschleunigen, und den Zutritt der Luft dabei so viel wie möglich vom Niederschlage abzuhalten. Nach dem Aussüfsen oxydirt man denselben vermittelst rauchender Salpetersäure, bestimmt die Menge der entstandenen Schwefelsäure, und berechnet daraus die des Schwefels im aufgelösten Schwefelmetall. Zu der vom Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit wird eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, das Ganze erwärmt, und die Menge der unterschweflichten Säure auf die Weise bestimmt, wie es oben angegeben wurde. In der vom Schwefelsilber getrennten Flüssigkeit, oder besser noch, in einer neuen Auflösung einer gewogenen Menge der Verbindung bestimmt man die Menge des Alkali's, wovon ein Theil als Schwefelmetall in der Verbindung enthalten war.

Statt des Zinkoxydsalzes darf nicht ein Kupferoxyd- oder Bleioxydsalz angewandt werden, obgleich die durch dieselben gebildeten Schwefelmetalle besser mit reinem Wasser ausgesüfst werden können, als Schwefelzink; denn von jenen Oxyden zersetzt das Kupferoxyd die unterschweflichte Säure, und das Bleioxyd bildet mit derselben ein schwerlösliches Salz. Als Zinkoxydsalz darf das schwefelsaure Zinkoxyd und auch das Chlorzink nicht angewandt werden, weil dann die Bestimmung der unterschweflichten Säure mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist. Man mufs daher neutrales salpetersaures oder essigsaures Zinkoxyd wählen.

Die Analyse der Verbindungen der unterschweflichtsauren Salze mit Schwefelmetallen, wenn dieselben in Auflösungen untersucht werden sollen, kann auch auf die

Weise geschehen, dafs man zu denselben einen Ueberschufs einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, und sie damit erwärmt, bis die vollständige Zersetzung der unterschweflichten Säure erfolgt ist. Aus der vom Schwefelsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die durch Zersetzung der unterschweflichten Säure entstandene Schwefelsäure vermittelst einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde, und berechnet aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der in der Verbindung enthaltenen unterschweflichten Säure, indem deren Schwefelgehalt noch einmal so grofs ist, als der in der erhaltenen schwefelsauren Baryterde. Das erhaltene Schwefelsilber wird darauf vermittelst rauchender Salpetersäure, die frei von Chlorwasserstoffsäure sein mufs, oxydirt, und die oxydirte Masse nach der gehörigen Verdünnung mit Wasser vermittelst einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt. Von der erhaltenen schwefelsauren Baryterde zieht man eine gleich grofse Menge ab, wie man früher für die Bestimmung der unterschweflichten Säure erhalten hatte; der Schwefel der übrig bleibenden schwefelsauren Baryterde ist der des in der Verbindung enthaltenen Schwefelmetalles.

Leichter und einfacher sind diese Verbindungen zu untersuchen, wenn man sie im festen Zustande, oder wenigstens in einer sehr concentrirten wäfsrigen Lösung erhalten kann. Da die unterschweflichtsauren Alkalien im Alkohol unlöslich sind, so trennt man sie durch diesen auf ähnliche Weise, wie schwefelsaure Salze von alkalischen Schwefelmetallen (S. 379.). Das unterschweflichtsaure Salz bleibt im starken Alkohol entweder als feine Krystallnadeln, oder als eine ölähnliche concentrirte wäfsrige Auflösung ungelöst zurück. Man trennt es von der alkoholischen Auflösung des Schwefelmetalles, und süfst es mit Alkohol aus. In jener bestimmt man die Menge des Schwefelmetalles auf die Weise, wie es S. 379. gezeigt worden ist. Das unterschweflichtsaure Salz wird nach

einer von den, S. 387., beschriebenen Methoden bestimmt. — Enthält die Verbindung noch eingemengtes kohlensaures Alkali, so bleibt dies mit dem unterschweflichtsauren Salz im Alkohol ungelöst zurück, während, wenn überschüssiges Kali- oder Natronhydrat zugegen ist, dies vom Alkohol aufgelöst wird.

Bestimmung der Mengen der Säuren des Schwefels, wenn einige derselben zusammen vorkommen. — Sind in einer Auflösung mehrere Säuren des Schwefels enthalten, und sollen die Quantitäten derselben bestimmt werden, so kann man auf verschiedene Weise verfahren. — Befinden sich in einer Flüssigkeit Schwefelsäure und Unterschwefelsäure, und zwar im ungebundenen Zustande, so bestimmt man die Menge einer jeden Säure am besten auf folgende Weise: Man setzt zur Flüssigkeit eine Auflösung von Baryterdehydrat im Ueberschufs, und berechnet aus dem Gewichte der gefällten schwefelsauren Baryterde, die während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden mufs, die Menge der darin befindlichen Schwefelsäure. Durch die abfiltrirte Flüssigkeit leitet man dann entweder einen Strom von Kohlensäuregas, und erwärmt sie nachher, um auf diese Weise die überschüssig hinzugesetzte Baryterde zu fällen; oder man verdampft die Auflösung langsam bis zur Trocknifs, wodurch die freie Baryterde mit Kohlensäure verbunden wird, und nachher bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt. In beiden Fällen filtrirt man die kohlensaure Baryterde ab, und setzt zu der filtrirten Flüssigkeit so lange Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht. Man bestimmt dann den Gehalt an Baryterde im gefällten schwefelsauren Salze, und berechnet daraus die Menge der Unterschwefelsäure, welche zur Sättigung derselben erforderlich ist. — Auf dieselbe Weise geschieht die Untersuchung, wenn in einer Flüssigkeit Schwefelsäure und die Verbindung des Aethers mit Schwefelsäure, die man

Schwefelweinsäure nennt, und die in ihren Eigenschaften der Unterschwefelsäure sehr ähnlich ist, enthalten ist.

Sind indessen Schwefelsäure und Unterschwefelsäure an Basen gebunden, und soll die Menge jeder Säure bestimmt werden, so ist es am besten, zwei verschiedene Quantitäten der Verbindung zu untersuchen. In der einen bestimmt man die Menge der Schwefelsäure auf die gewöhnliche Weise, indem man zu der Auflösung derselben die Auflösung eines Baryterdesalzes setzt, und aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde die Menge der darin befindlichen Schwefelsäure berechnet. Die andere Quantität der Verbindung behandelt man mit Salpetersäure, mit Königswasser, mit salpetersaurem oder mit chlorsaurem Kali, um in derselben die Unterschwefelsäure zu Schwefelsäure auf die Weise zu oxydiren, wie es oben angegeben worden ist. Wenn dies geschehen ist, fällt man die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz und bestimmt die Menge derselben. Es ergiebt sich aus dem Unterschiede der beiden Mengen von Schwefelsäure, die in den beiden Versuchen erhalten worden sind, die Menge der Schwefelsäure, die durch Oxydation der Unterschwefelsäure entstanden ist, woraus sich dann die Menge der Unterschwefelsäure leicht berechnen läfst.

Sind schwefelsaure Salze mit schweflichtsauren Salzen zusammen in einer Verbindung enthalten, so können die Quantitäten der Säuren auf eine ähnliche Weise bestimmt werden; es mufs nur zur Bestimmung der Schwefelsäure die Auflösung vor der Fällung derselben durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht werden.

Sind hingegen schwefelsaure Salze mit unterschweflichtsauren Salzen zusammen in einer Verbindung enthalten, so können die Säuren in diesen Salzen schwerer auf ähnliche Weise ihrer Menge nach bestimmt werden, wie dies bei Mengungen von schwefelsauren Salzen mit unterschwefelsauren und schweflichtsauren Salzen gesche-

hen kann. Denn wird die Auflösung, wenn sie neutral ist, mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, so fällt mit der schwefelsauren Baryterde auch schwerlösliche unterschweflichtsaure Baryterde nieder, welche indessen durch vieles Wasser vollkommen von der schwefelsauren Baryterde getrennt werden kann. Eine freie Säure zur Auflösung der unterschweflichtsauren Baryterde darf nicht hinzugesetzt werden, da diese die Säure derselben in Schwefel und in schweflichte Säure zersetzt.

Eine leichtere Art, in Verbindungen von schwefelsauren Salzen mit unterschweflichtsauren die Säuren zu bestimmen, ist folgende: Man setzt zu der Auflösung eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, und erwärmt sie damit so lange, bis die Zersetzung der unterschweflichten Säure erfolgt ist. Das abgeschiedene Schwefelsilber wird entweder auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, nach dem Trocknen seiner Menge nach bestimmt, und aus seinem Schwefelgehalt die Menge der unterschweflichten Säure berechnet, oder man oxydirt es durch rauchende Salpetersäure, die frei von Chlorwasserstoffsäure sein mufs, bestimmt die Menge der durch Oxydation erhaltenen Schwefelsäure, und berechnet daraus die Menge der unterschweflichten Säure. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt. Aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man den Gehalt der Schwefelsäure. Man zieht von der Menge derselben diejenige Quantität ab, die durch Oxydation der unterschweflichten Säure entstanden ist, und deren Schwefelgehalt eben so grofs ist, wie der im erhaltenen Schwefelsilber. Der Rest zeigt die Menge der Schwefelsäure an, die in der Verbindung im schwefelsauren Salz enthalten war.

XLIII. Phosphor.

Bestimmung der Phosphorsäure. — Die Phosphorsäure kann auf eine ähnliche Weise, wie die Arseniksäure, welcher sie hinsichtlich ihrer Eigenschaften sehr ähnlich ist, quantitativ bestimmt werden, wenn sie in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, die, aufser Phosphorsäure, nur Salpetersäure enthält. Man setzt zu der Auflösung eine genau gewogene Menge reinen, frisch geglühten Bleioxyds, dampft sie darauf bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale. Die Menge der trockenen Phosphorsäure findet man dann, wenn man das Gewicht des hinzugesetzten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht. — Die Bestimmung der Phosphorsäure erfordert ebenfalls, dafs in der Auflösung keine Säure enthalten ist, die mit dem Bleioxyd ein Salz bildet, welches durch Glühen nicht in reines Bleioxyd verwandelt wird.

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure kann auch noch vermittelst metallischen Eisens auf die Weise geschehen, wie die der Arseniksäure nach Berthier's Methode, welche S. 306. ausführlich beschrieben ist. Diese Methode hat den Vortheil, dafs sie in mehreren Fällen angewandt werden kann, in welchen die Bestimmung der Phosphorsäure vermittelst Bleioxyd nicht möglich ist; denn die Flüssigkeit kann, bei Anwendung der Methode von Berthier, nicht blofs Salpetersäure, sondern auch Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und selbst auch feuerbeständige Alkalien enthalten. Da die Phosphorsäure nicht wie die Arseniksäure vermittelst Schwefelwasserstoffgas quantitativ bestimmt werden kann, so kann die Methode von Berthier mehr Anwendung finden bei der Bestimmung der Phosphorsäure, als bei der der Arseniksäure. Für zwei Theile Phosphorsäure, die man in der Flüssigkeit vermuthet, kann man etwas weniger als einen Theil

metallisches Eisen anwenden. Wie bei der Bestimmung der Arseniksäure, so ist auch bei der der Phosphorsäure ein Ueberschufs von Eisenoxyd nicht nachtheilig, sondern vortheilhaft. Wird zu wenig von der Eisenoxydauflösung zur Flüssigkeit gesetzt, so dafs nicht basisch phosphorsaures Eisenoxyd entstehen kann, so wird durch Ammoniak phosphorsaures Eisenoxyd aufgelöst.

Ist die Phosphorsäure in einer sauren Auflösung enthalten, so kann sie, weder wenn sie ohne Basen, noch weniger wenn sie mit Erden und Metalloxyden darin enthalten ist, als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde auf die Weise bei quantitativen Analysen bestimmt werden, dafs man zu der Auflösung, nachdem man sie mit Ammoniak übersättigt hat, eine Auflösung von schwefelsaurer Talkerde setzt, welche vorher mit so viel von einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt worden ist, dafs Ammoniak in ihr keinen Niederschlag hervorbringt. Es fällt dann zwar bei Gegenwart von Phosphorsäure phosphorsaure Ammoniak-Talkerde nieder, welche aber nur bei einem Ueberschusse von phosphorsauren Salzen unlöslich ist, und die daher bei einem Ueberschusse des Talkerdesalzes sich nicht vollständig ausscheidet. So zweckmäfsig daher die Methode ist, durch die Auflösung eines phosphorsauren Alkali's bei einem Zusatze von Ammoniak die Talkerde quantitativ zu bestimmen (S. 33.), so darf umgekehrt ein Talkerdesalz zur Bestimmung der Phosphorsäure nicht angewandt werden; denn die Resultate, welche man dadurch erhält, entfernen sich sehr von der Wahrheit. Dafs indessen ein Talkerdesalz sich gut dazu eignet, bei qualitativen Untersuchungen die Gegenwart der Phosphorsäure zu entdecken, besonders in Fällen, wenn zugleich noch Schwefelsäure vorhanden ist, ist schon im ersten Theile dieses Werkes angeführt worden.

Die Trennung der Phosphorsäure von andern Substanzen ist manchmal mit den gröfsten Schwierigkeiten

verbunden. Am genauesten findet man bei der Untersuchung phosphorsaurer Verbindungen die Menge der Phosphorsäure dadurch, dafs man in einer gewogenen Menge der Verbindung nur die Menge der Basen, oder der mit der Phosphorsäure verbundenen Substanzen bestimmt, und den Verlust als den Gehalt an Phosphorsäure ansieht.

Bestimmung der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure. — Auf eine ähnliche Weise, wie die Phosphorsäure, kann die phosphorichte und unterphosphorichte Säure in einer Flüssigkeit quantitativ bestimmt werden. Man setzt zu der Auflösung eine gewogene Menge Bleioxyd, und zugleich auch so viel Salpetersäure, als erforderlich ist, um die phosphorichte oder die unterphosphorichte Säure höher zu oxydiren. Wenn man darauf das Ganze durch Abdampfen bis zu einem sehr geringen Volumen gebracht hat, spült man es in einen kleinen gewogenen Platintiegel hinein, und dampft es in diesem bis zur Trocknifs ab; die trockene Masse glüht man dann, und bestimmt das Gewicht derselben. Der Rückstand besteht aus Phosphorsäure und Bleioxyd. Zieht man vom Gewichte desselben das des angewandten Bleioxyds ab, so erfährt man die darin befindliche Menge Phosphorsäure. Aus dem Gewichte der Phosphorsäure berechnet man dann die Menge der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure.

Die phosphorichte oder die unterphosphorichte Säure wird vorzüglich erst durch das gebildete salpetersaure Bleioxyd beim Glühen des Rückstandes vollständig oxydirt. Beim Glühen mufs man vorsichtig sein, da die Masse sich dabei aufbläht, wodurch leicht ein Verlust verursacht wird. Auch wenn man eine zu grofse Menge Bleioxyd angewandt hat, kann beim unvorsichtigen Erhitzen ein Verlust entstehen, weil sich dann zu viel salpetersaures Bleioxyd gebildet hat, welches, ehe es zersetzt wird, stark decrepitirt.

Die phosphorichte und die unterphosphorichte Säure

lassen sich erst in einer sehr concentrirten Auflösung beim Erhitzen durch Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiren. Will man daher jene Säuren nach der Methode von Berthier, vermittelst metallischen Eisens, quantitativ bestimmen, so mufs nach dem Zusatze von Salpetersäure die Flüssigkeit bis zu einem sehr geringen Volum abgedampft werden. Es kann indessen dann durch's Erhitzen leicht etwas gebildete Phosphorsäure verflüchtigt werden. Dies geschieht nicht, wenn zu der Flüssigkeit, aufser Salpetersäure, noch salpetersaures Kali hinzugefügt, das Ganze abgedampft und erhitzt worden ist. Man kann dann die oxydirte Masse in Wasser auflösen, sie mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure übersättigen, und die gebildete Phosphorsäure vermittelst Eisens bestimmen.

Es ist anzurathen, bei der Bestimmung der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure diese Methode nur anzuwenden, wenn in der Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder Alkalien enthalten sind, in welchen Fällen die Methode, vermittelst Bleioxyds jene Säuren zu bestimmen, nicht anwendbar ist. Letztere Methode verdient übrigens bei der Abwesenheit jener Stoffe den Vorzug.

Trennung der Phosphorsäure von der Schwefelsäure. — Von der Schwefelsäure trennt man die Phosphorsäure sehr genau durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, welche, im Ueberschusse hinzugesetzt, aus einer sauren Auflösung nur schwefelsaure Baryterde fällt, während phosphorsaure Baryterde aufgelöst bleibt. Aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde berechnet man die darin befindliche Menge der Schwefelsäure. Man kann nun zwar in der abfiltrirten Flüssigkeit den Gehalt an Phosphorsäure auf die Weise finden, dafs man die Auflösung mit Ammoniak sättigt, wodurch phosphorsaure Baryterde gefällt wird, doch erhält man so kein sehr genaues Resultat. Die phosphorsaure Baryterde wird durch Uebersättigung mit Ammoniak nicht vollständig gefällt;

es bleibt davon um so viel mehr aufgelöst, je saurer die Flüssigkeit war, da dann eine gröfsere Menge von Ammoniaksalz gebildet wird, welches etwas phosphorsaure Baryterde auflöst. Die Menge der nicht gefällten phosphorsauren Baryterde ist besonders dann nicht unbedeutend, wenn freie Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung war. Die phosphorsaure Baryterde ist in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak so auflöslich, dafs eine Auflösung von Chlorbaryum, zu einer Auflösung von Phosphorsäure, die zugleich eine sehr grofse Menge Chlorwasserstoffsäure enthält, gesetzt und mit Ammoniak übersättigt, oft gar keinen Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde giebt. Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure in der Flüssigkeit nach Abscheidung der Schwefelsäure kann dann am besten vermittelst Eisens, nach der Methode von Berthier, geschehen, nachdem man aber vorher den Ueberschufs des hinzugesetzten Baryterdesalzes vermittelst verdünnter Schwefelsäure aus der Auflösung entfernt hat.

Trennung der Phosphorsäure von den Säuren des Arseniks, des Selens und des Tellurs. — Die Trennung der Phosphorsäure von den Säuren des Arseniks geschieht sehr gut durch Schwefelwasserstoffgas, welches, durch die saure Auflösung geleitet, nur die Säuren des Arseniks als Schwefelarsenik fällt, während die Phosphorsäure nicht dadurch verändert wird. Man bestimmt dann aus dem Gewichte des erhaltenen Schwefelarseniks die Menge der arsenichten Säure oder der Arseniksäure auf die Weise, wie es oben, S. 302., angegeben worden ist. Will man in der vom Schwefelarsenik abfiltrirten Flüssigkeit die Menge der Phosphorsäure bestimmen, so könnte dies durch Bleioxyd nach der oben angegebenen Methode geschehen. Es versteht sich indessen, dafs in der Auflösung nur Salpetersäure, und keine solche Säuren zugegen sein dürfen, die mit dem Bleioxyd feuerbeständige Salze bilden; auch mufs jede

Spur von Schwefelwasserstoff vorher aufs sorgfältigste aus der Flüssigkeit entfernt werden. Besser indessen, als durch Bleioxyd, geschieht in diesen Fällen die Bestimmung der Phosphorsäure vermittelst metallischen Eisens; weil durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Salpetersäure etwas Schwefelsäure entsteht, durch deren Gegenwart die Bestimmung der Phosphorsäure durch Bleioxyd unsicher wird.

Auf dieselbe Weise, wie von den Säuren des Arseniks, könnte die Phosphorsäure von der tellurichten und von der selenichten Säure getrennt werden, wenn diese mit Phosphorsäure zusammen in Verbindungen vorkommen sollten, doch würden sie sich wohl noch besser durch Behandlung mit schweflichter Säure abscheiden lassen. Von der Selensäure kann die Phosphorsäure auf dieselbe Weise wie von der Schwefelsäure, vermittelst einer Auflösung eines Baryterdesalzes, wozu man salpetersaure Baryterde wählen mufs, getrennt werden. Ist aber Chlorwasserstoffsäure zu der Auflösung gesetzt worden, so mufs durch's Erhitzen mit einem Ueberschusse dieser Säure die Selensäure zu selenichter Säure reducirt, und diese durch schweflichte Säure gefällt werden. Auf dieselbe Weise wird bei Anwesenheit von Tellursäure dieselbe zu tellurichter Säure reducirt, und diese darauf durch schweflichte Säure reducirt.

Trennung der Phosphorsäure von der Vanadinsäure. — Man trennt beide Säuren auf die Weise, dafs man sie mit Ammoniak verbindet, den Ueberschufs von Ammoniak verdunstet, und dann zu der Auflösung eine Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak setzt, in welcher das vanadinsaure Ammoniak unlöslich ist. Letzteres wird darauf mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak ausgesüfst, und durch vorsichtiges Erhitzen beim Zutritt der Luft in Vanadinsäure verwandelt. Aus der vom vanadinsauren Ammoniak abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man darauf die Phosphorsäure.

Tren-

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Antimons, des Zinnes, des Goldes, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Ist Phosphorsäure mit diesen Oxyden verbunden, so löst man eine abgewogene Menge der Verbindung in einer Säure auf, wozu man in den meisten Fällen, nur nicht wenn Bleioxyd oder Silberoxyd zugegen sind, am besten Chlorwasserstoffsäure nimmt; die Auflösung verdünnt man dann mit Wasser, und fällt das Oxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Das erhaltene Schwefelmetall behandelt man auf die Weise, wie es früher angegeben ist, und bestimmt die Menge des Oxyds. Der Gehalt an Phosphorsäure ergiebt sich dann am besten aus dem Verlust; sonst kann derselbe auch, nach vollständiger Entfernung jeder Spur von Schwefelwasserstoff, vermittelst Eisens bestimmt werden.

Wenn Phosphorsäure mit Silberoxyd oder Bleioxyd verbunden ist, so kann man auf eine andere Weise verfahren. Man löst dann die Verbindung nur in Salpetersäure auf, und fällt aus der Auflösung, wenn Silberoxyd mit Phosphorsäure verbunden ist, das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure. Aus dem erhaltenen Chlorsilber berechnet man die Menge des Silberoxyds, woraus sich dann die der Phosphorsäure ergiebt, wenn man dieselbe nicht noch vermittelst Eisens bestimmen will.

Ist in der salpetersauren Auflösung Bleioxyd, so fällt man dies durch Schwefelsäure, und setzt zu der Auflösung Alkohol; es scheidet sich dann das schwefelsaure Bleioxyd vollständig aus, da es in einer spirituösen Auflösung ganz unauflöslich ist. Man süfst dasselbe mit Weingeist aus. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Bleioxyds berechnet man die Menge des Bleioxyds, woraus sich die der Phosphorsäure durch den Verlust ergiebt.

Trennung der Phosphorsäure von der Ar-

seniksäure und den genannten Oxyden. — Besteht eine zu untersuchende Substanz aus Phosphorsäure, aus Arseniksäure und einem der genannten Metalloxyde, die sich aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas vollständig fällen lassen, — Verbindungen, die in der Natur vorkommen, und in welchen sich die Phosphorsäure und die Arseniksäure, da sie isomorph sind, in den verschiedenartigsten Verhältnissen vertauschen können, — so kann die Analyse nach zwei verschiedenen Methoden geschehen. Die Verbindung wird durch eine Säure aufgelöst, wozu sich in den meisten Fällen Chlorwasserstoffsäure, in einigen Fällen Salpetersäure am besten eignet. Nach der einen Methode verdünnt man die Auflösung mit einer hinreichenden Menge Wasser, und fällt durch Schwefelwasserstoffgas das Metalloxyd und die Arseniksäure als Schwefelmetalle. Das Schwefelarsenik und das Schwefelmetall trennt man darauf von einander, und bestimmt daraus den Gehalt an Arseniksäure und an Metalloxyd. Nach der anderen Methode übersättigt man die saure Auflösung mit Ammoniak, und setzt eine hinreichende Menge Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, um blofs das Metalloxyd als Schwefelmetall niederzuschlagen; aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man dann durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure das Schwefelarsenik. In diesem Falle dürfen die Oxyde des Antimons und des Zinnes nicht in der Substanz enthalten sein, weil sich die Schwefelverbindungen beider Metalle, wie das Schwefelarsenik, in einem Ueberschusse des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks auflösen. Da schon früher an den gehörigen Orten alle Vorsichtsmaafsregeln angegeben sind, die bei Untersuchungen dieser Art nicht versäumt werden dürfen, so kann die Beschreibung derselben hier übergangen werden. Wenn man nun die Menge der Arseniksäure und die des Metalloxyds gefunden hat, berechnet man die Menge der Phosphorsäure, welche weder durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch

Schwefelwasserstoff-Ammoniak verändert wird, aus dem Verluste. — Besteht eine zu untersuchende Verbindung aus Phosphorsäure, aus arsenichter Säure und einem der genannten Metalloxyde, so ist der Gang der Untersuchung der nämliche.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Ist Phosphorsäure mit diesen Oxyden verbunden, so analysirt man eine solche Verbindung am besten auf folgende Weise: Man löst eine gewogene Menge davon in einer Säure, wozu Chlorwasserstoffsäure sich am besten eignet, auf, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, und fällt dann die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle. Wenn man die chlorwasserstoffsaure Auflösung dieser phosphorsauren Metalloxyde mit Ammoniak sättigt, wird anfangs die phosphorsaure Verbindung gefällt, doch löst sie sich in einigen Fällen im Ueberschusse des Ammoniaks wieder auf; indessen wenn auch die phosphorsaure Verbindung gefällt bleibt, so wird sie doch durch Digestion mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig zersetzt, so daſs das abgeschiedene Schwefelmetall ganz frei von Phosphorsäure ist. Man bestimmt aus dem erhaltenen Schwefelmetall die Menge des Metalloxyds, die sich in der Verbindung befand, nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, und findet dann den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust. — Auf dieselbe Weise können auch die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Oxyden des Cadmiums, des Bleies, des Wismuths, des Kupfers, des Silbers und des Quecksilbers untersucht werden; es würde jedoch unzweckmäſsig sein, die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Bleioxyde und dem Silberoxyde auf diese Weise zu analysiren, da die früher angeführten Methoden, wonach diese Verbindungen quantitativ bestimmt werden, einfacher sind.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxy-

den des Urans und des Nickels. — Die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Metalloxyden, die sich weder aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, noch gut aus einer ammoniakalischen durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen lassen, wie die Oxyde des Urans und des Nickels, sind schwieriger zu untersuchen. Man könnte die Verbindung des Nickeloxyds mit der Phosphorsäure wohl in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und die Auflösung mit Ammoniak sättigen, um durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Nickeloxyd als Schwefelnickel zu fällen; doch hat diese Operation, wie schon S. 129. erwähnt worden ist, ihre Schwierigkeiten. Auch bei den Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Uranoxyde kann diese Methode nicht gut angewandt werden. Um daher die Menge dieser Metalloxyde in einer solchen Verbindung zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise: Man mengt eine gewogene Quantität davon mit ungefähr dem Dreifachen des Gewichts an trocknem kohlensauren Kali oder kohlensauren Natron in einem großen Platintiegel zusammen, und glüht sie damit. Die geglühte Masse behandelt man alsdann mit Wasser, worin sich das entstandene phosphorsaure und das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali auflöst, während die Metalloxyde ungelöst zurückbleiben. Man süßt diese mit Wasser aus, und bestimmt das Gewicht derselben. Die Menge der Phosphorsäure, die mit den Metalloxyden verbunden war, ergiebt sich dann aus dem Verluste. — Man muß immer die ungelöst zurückgebliebenen Metalloxyde in Chlorwasserstoffsäure auflösen und wiederum fällen, weil sie gewöhnlich nicht unbeträchtliche Mengen von Alkali enthalten, die durch Auswaschen nicht davon zu trennen sind; dies ist besonders der Fall, wenn man Uranoxyd auf diese Weise von der Phosphorsäure getrennt hat. Das Uran bleibt in Verbindung mit dem Alkali als Uranoxyd-Kali oder Natron zurück; man muß es in Chlorwasserstoffsäure auflösen und durch Ammo-

niak fällen. Der Niederschlag wird mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak gewaschen, darauf geglüht, und nach dem Glühen gewogen. — Berzelius hat sich dieser Methode bedient, um in dem Uranit, einer in der Natur vorkommenden Verbindung, die Phosphorsäure von dem Uranoxyde zu trennen.

Die Trennung der Phosphorsäure von Metalloxyden kann überhaupt bei mehreren phosphorsauren Metalloxyden durch Schmelzen mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Alkali bewirkt werden, wenn die Metalloxyde in kohlensaurem und auch in reinem Alkali vollkommen unauflöslich sind. Sie ist z. B. auch anwendbar, wenn Phosphorsäure von den Oxyden des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Kupfers und einiger anderen Metalle getrennt werden soll. Die Methode hat noch den Vortheil, dafs die Phosphorsäure in der alkalischen Auflösung, nachdem dieselbe durch eine Säure übersättigt worden ist, vermittelst Eisens bestimmt werden kann. Besser ist es indessen in den meisten Fällen, die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu fällen, da diese Methode der Trennung sicherer und mit weniger Schwierigkeiten verknüpft ist.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Chroms. — Diese Trennung ist mit Schwierigkeiten verbunden. In einer neutralen verdünnten Auflösung trennt man die Phosphorsäure von der Chromsäure vermittelst einer Auflösung von Chlorcalcium, von welcher nur die Phosphorsäure als phosphorsaure Kalkerde, nicht aber die Chromsäure gefällt wird. Die phosphorsaure Kalkerde wird abfiltrirt, ausgesüfst, geglüht und ihrem Gewichte nach bestimmt. In den meisten Fällen ist sie neutrale phosphorsaure Kalkerde, und der Gehalt an Phosphorsäure kann aus dem Gewichte derselben berechnet werden. Besser ist es indessen, den Gehalt an Phosphorsäure in ihr noch zu bestimmen, was nothwendig ist,

wenn die Auflösung, aus welcher sie gefällt worden ist, nicht neutral, sondern sauer war, und deshalb durch Ammoniak neutralisirt werden mufste. Die Methode, nach welcher man den Gehalt der Phosphorsäure in der phosphorsauren Kalkerde bestimmt, wird weiter unten angegeben werden.

Eine saure Auflösung, in welcher die Phosphorsäure von der Chromsäure getrennt werden soll, wird mit Ammoniak gesättigt, und dann mit einer Auflösung von Chlorcalcium versetzt. Hat man sie mit Ammoniak etwas übersättigt, so mufs die phosphorsaure Kalkerde rasch, und gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt werden, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde. — Ist die Auflösung alkalisch, und enthält sie kohlensaures Alkali, so mufs sie mit Salpetersäure übersättigt und längere Zeit, am besten 24 Stunden, an einen mäfsig erwärmten Ort gestellt werden, damit alle freie Kohlensäure vollständig entweiche. Man sättigt sie darauf mit Ammoniak, und versetzt sie mit einer Auflösung von Chlorcalcium.

Die von der phosphorsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockene Masse, wenn sie ammoniakalische Salze enthält. Den Rückstand mengt man mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali, und behandelt die geschmolzene Masse, wie es oben, S. 298., angeführt worden ist.

Die Trennung des Chromoxyds von der Phosphorsäure würde auf die Weise statt finden können, dafs man durch Schmelzen mit Kalihydrat und salpetersaurem Kali das Chromoxyd in der Verbindung in Chromsäure verwandelt, und die Trennung desselben von der Phosphorsäure auf die so eben angeführte Methode bewerkstelligt. Die Trennung des Chromoxyds von der Phosphorsäure würde vermittelst Glühen mit kohlensaurem Kali oder Natron auf dieselbe Weise statt finden können, wie die des Nickeloxyds, des Uranoxyds und anderer Oxyde, die in Auflösungen von kohlensauren Alkalien unlöslich sind,

wenn das Glühen beim Ausschlufs der Luft geschehen könnte, durch welche ein Theil des Chromoxyds in Chromsäure verwandelt wird, welche sich bei der nachherigen Behandlung der geglühten Masse mit Wasser mit dem phosphorsauren Alkali auflösen würde.

Trennung des Phosphors von den Metallen. — Die Verbindungen des Phosphors mit solchen Metallen, die sich aus ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällen lassen, übergiefst man mit Salpetersäure oder Königswasser, und erwärmt sie damit; sie lösen sich dann vollkommen, selbst wenn sie auch viel Phosphor enthalten, ohne Rückstand von Phosphor auf. Die Auflösung wird auf dieselbe Weise behandelt, wie die saure Auflösung eines phosphorsauren Metalloxyds. Es giebt indessen nur wenige Metalle, die sich mit dem Phosphor zu Phosphormetallen verbinden. Vorzüglich sind dies nur Kupfer, Chrom, Eisen, Nickel und Kobalt, doch können diese sich in vielen Verhältnissen mit dem Phosphor vereinigen. — Von Chlorwasserstoffsäure werden die Phosphorverbindungen der Metalle, die mit Hülfe einer Säure das Wasser zersetzen, wie Eisen, Nickel und Kobalt, gar nicht, auch nicht in der Wärme angegriffen.

Die Verbindungen des Phosphors mit den genannten Metallen können auch sehr gut auf eine ähnliche Weise, wie die des Arseniks von denselben, durch Schmelzen im gepulverten Zustande mit salpetersaurem und kohlensaurem Alkali zersetzt werden (S. 314.).

Trennung der Phosphorsäure von der Yttererde. — Die Trennung der Phosphorsäure von den nicht alkalischen Erden ist oft mit aufserordentlichen Schwierigkeiten verbunden. Die Phosphorsäure bildet mit ihnen Verbindungen, die den reinen Erden so ähnlich sind, dafs selbst die ausgezeichnetsten Chemiker bei quantitativen Analysen einen sehr bedeutenden Gehalt an Phosphorsäure oft ganz übersehen haben.

Mit der Yttererde bildet die Phosphorsäure eine Ver-

bindung, die in der Natur vorkommt; um beide von einander zu trennen, schmilzt man, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. III. S. 204.), die Verbindung mit kohlensaurem Natron zusammen. Die geschmolzene Masse behandelt man dann mit Wasser; in diesem löst sich phosphorsaures und kohlensaures Natron auf, während Yttererde zurückbleibt.

Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde. — Ganz besonders schwierig ist es, die Phosphorsäure von der Thonerde zu trennen. Die phosphorsaure Thonerde verhält sich gegen reine Kaliauflösung ungefähr so, wie reine Thonerde. Auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron kann die Phosphorsäure von der Thonerde nicht getrennt werden, da die phosphorsaure Thonerde in einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron auflöslich ist.

Nach Berzelius (*Annales de Chimie et de Physique*, *T. XII. pag.* 15.) geschieht die Analyse dieser Verbindung auf folgende Weise: Zuerst wird die nöthige Menge davon fein gepulvert und gewogen; darauf wird sie mit höchst fein gepulverter reiner Kieselsäure und mit kohlensaurem Natron in einem Platintiegel gemengt, und während einer halben Stunde der Rothglühhitze ausgesetzt. Besteht die Verbindung vorzüglich nur aus Phosphorsäure und Thonerde, so macht man das Gemenge so, dafs es aus zwei Theilen der Verbindung, $1\frac{1}{2}$ Theilen Kieselsäure und ungefähr 6 Theilen kohlensauren Natrons besteht. Die Kieselsäure, die man bei der Analyse kieselsaurer Substanzen erhalten hat, pafst hierzu am besten; in Ermangelung derselben kann man jedoch eben so gut fein geschlämmten Bergkrystall nehmen. Die geglühte Masse digerirt man mit Wasser, filtrirt das Ungelöste ab, und süfst es mit Wasser aus. In der Auflösung befindet sich die ganze Menge der Phosphorsäure als phosphorsaures Natron und das überschüssig hinzugesetzte kohlensaure Natron. Der Rückstand besteht aus Kieselsäure,

verbunden mit Thonerde und Natron. Eine kleine Quantität von kieselsaurem Natron hat sich noch mit aufgelöst; um diese zu fällen, setzt man zu der Auflösung etwas kohlensaures Ammoniak, und läfst sie damit digeriren. Den so erhaltenen kleinen Niederschlag vereinigt man mit der durch Wasser nicht gelösten Masse. Diese übergiefst man dann mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft das Ganze in einer Platinschale oder Porcellanschale bis zur vollkommenen Trocknifs ab, wodurch die Kieselsäure unlöslich wird. Die trockene Masse befeuchtet man nun gleichförmig mit Chlorwasserstoffsäure, und übergiefst sie nach einiger Zeit mit Wasser. Es bleibt dann die ganze Menge der angewandten Kieselsäure ungelöst zurück; die Thonerde hat sich aufgelöst und wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Sind noch andere Basen zugegen, so haben sich diese neben der Thonerde aufgelöst. Die Menge der Phosphorsäure bestimmt man gewöhnlich durch den Verlust, wenn sich in der Verbindung keine andere Säure neben derselben befindet, die mit Natron ein auflösliches Salz bildet. Will man indessen den Gehalt an Phosphorsäure so genau, wie es sich thun läfst, unmittelbar bestimmen, so mufs man Methoden anwenden, die weiter unten werden beschrieben werden.

Die Methode, deren sich Fuchs bedient, um Phosphorsäure von Thonerde zu trennen (Schweigger's Jahrb., Th. XXIV. S. 127.), ist folgende: Man löst die gewogene Verbindung in einer Auflösung von reinem Kali auf, und setzt zu dieser Auflösung eine Auflösung von kieselsaurem Kali (sogenannte Kieselfeuchtigkeit) hinzu. Man erhält eine dicke schleimartige Masse, die man mit Wasser verdünnt, und darauf bis zum Sieden erhitzt; hierauf setzt sich ein starker Niederschlag ab, welcher aus kieselsaurem Thonerde-Kali besteht. Diesen Niederschlag behandelt man mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft darauf die aus Kieselsäure entstandene Gallerte

bis zur Trocknifs ab; die Kieselsäure wird dann auf dieselbe Weise abgeschieden, wie bei der Methode von Berzelius. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Thonerde. — Die vom kieselsauren Thonerde-Kali abfiltrirte Flüssigkeit enthält die ganze Menge der Phosphorsäure, die in der Verbindung enthalten ist.

Trennung der Phosphorsäure von der Talkerde. — Die Trennung der Phosphorsäure von der Talkerde geschieht auf die Weise, dafs man die Verbindung mit kohlensaurem Kali oder Natron glüht, und die geglühte Masse mit Wasser behandelt, welches phosphorsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali auflöst, und die Talkerde ungelöst zurückläfst.

Trennung der Phosphorsäure von der Kalkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Die Trennung der Phosphorsäure von diesen Erden ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden und giebt sehr genaue Resultate. Man löst eine gewogene Menge der Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure auf. Wenn die Phosphorsäure nur mit Baryterde verbunden ist, verdünnt man die saure Auflösung mit Wasser, und fällt aus ihr durch hinzugesetzte Schwefelsäure die Baryterde; aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man dann den Gehalt an Baryterde. Die Menge der Phosphorsäure ergiebt sich auf diese Weise aus dem Verluste.

Wenn hingegen die Phosphorsäure mit Strontianerde oder Kalkerde verbunden ist, setzt man zu der chlorwasserstoffsauren Auflösung Spiritus, und fällt dann durch Schwefelsäure die Erden als schwefelsaure Salze. Diese sind in Spiritus ganz unauflöslich, und werden daher vollkommen aus der Auflösung gefällt; man süfst sie noch mit Spiritus aus, und glüht sie dann. Nach dem Glühen bestimmt man das Gewicht derselben, woraus man dann den Gehalt an Strontianerde oder Kalkerde berechnet.

Die Menge der Phosphorsäure wird durch den Verlust bestimmt.

Die sauren Verbindungen der Phosphorsäure mit den genannten Erden sind im geglühten Zustande in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich. Sie können zersetzt werden, wenn man sie im gepulverten Zustande in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure siedet und ziemlich lange im Sieden erhält; doch muſs dasselbe nicht so lange fortgesetzt werden, bis alle Schwefelsäure verraucht ist. Uebergieſst man nach dem Erkalten die zersetzte Masse vorsichtig mit Wasser, so löst sich darin die entstandene schwefelsaure Erde nicht auf, wenn sie Baryterde ist. Ist Strontianerde oder Kalkerde vorhanden, so wird die durch Schwefelsäure zersetzte Masse mit Spiritus übergossen, und die darin unlösliche schwefelsaure Verbindung damit ausgesüſst. Es ist oben schon angeführt worden, daſs die Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Bleioxyd auf eine ganz ähnliche Weise untersucht werden können.

Die Verbindungen der Phosphorsäure mit den alkalischen Erden können auch auf die Weise untersucht werden, daſs man eine gewogene Menge derselben mit dem dreifachen Gewicht an kohlensaurem Natron oder Kali im Platintiegel schmilzt. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches die Erde im kohlensauren Zustande und frei von Phosphorsäure zurückläſst. Die Auflösung besteht aus phosphorsaurem und überschüssigem kohlensauren Alkali.

T r e n n u n g d e r P h o s p h o r s ä u r e v o m K a l i u n d N a t r o n. — Wenn die Phosphorsäure mit diesen beiden Alkalien verbunden ist, geschieht die quantitative Bestimmung derselben, nach M i t s c h e r l i c h (*Annales de Chimie et de Physique, T. XIX. pag.* 369.), am besten auf die Weise, daſs man die Menge der Base bestimmt und den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust findet. Man löst eine gewogene Quantität der phosphor-

sauren Verbindung in Wasser auf, und setzt zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd im Ueberschusse. Die Phosphorsäure verbindet sich dann mit dem Bleioxyd, und wird völlig gefällt, selbst wenn die analysirte Verbindung eine saure phosphorsaure ist, da die Fällung fast ganz unlöslich in Essigsäure ist. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit könnte man das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei fällen, doch ist es besser und mit weniger Umständen verknüpft, zu der Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak zu setzen, und darauf das Ganze zu erwärmen; das überschüssig zugesetzte Bleioxyd wird dann als kohlensaures Salz gefällt. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trocknifs ab und glüht den Rückstand. Hierauf bestimmt man das Gewicht des erhaltenen kohlensauren Alkali's; wenn dies nicht mit grofser Genauigkeit geschehen kann, wie z. B. beim kohlensauren Kali, behandelt man es mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, und berechnet aus dem Gewichte des Chlormetalles oder des schwefelsauren Salzes den Alkaligehalt der phosphorsauren Verbindung. Die Menge der Phosphorsäure ergiebt sich dann durch den Verlust.

Zur Fällung der Phosphorsäure kann man statt des essigsauren Bleioxyds nicht mit gleichem Erfolge eine Auflösung von Chlorbaryum anwenden. Die phosphorsaure Baryterde ist nicht ganz unlöslich in Wasser; auch wird die Löslichkeit derselben bedeutend vermehrt, wenn die zu untersuchende phosphorsaure Verbindung ein saures Salz ist, und deshalb Ammoniak zur Auflösung derselben gesetzt werden mufs. Die überschüssig zugesetzte Baryterde kann nicht so gut durch kohlensaures Ammoniak, wie durch Schwefelsäure fortgeschafft werden; fällt man sie durch Schwefelsäure, und hat man vorher Ammoniak zu der Auflösung des phosphorsauren Salzes hin-

zugefügt, so entsteht zugleich schwefelsaures Ammoniak, welches man von einem feuerbeständigen schwefelsauren alkalischen Salze durch Glühen nicht gut forttreiben kann, ohne einen Verlust zu verursachen.

Die neutralen Verbindungen der Phosphorsäure mit dem Kali und Natron können, wenn sie bis zum Glühen erhitzt worden sind, auf eine leichtere Weise untersucht werden; man versetzt die Auflösung derselben mit salpetersaurer Silberoxydauflösung. Man erhält dadurch einen weifsen Niederschlag von neutralem phosphorsauren Silberoxyd, der nach dem Filtriren und Trocknen wie Chlorsilber geschmolzen (S. 166.) und seinem Gewichte nach bestimmt werden kann, aus welchem man das der Phosphorsäure berechnet. Man kann ihn auch nach dem Schmelzen durch Salpetersäure zerlegen, und in der Auflösung das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber fällen und bestimmen, wodurch man sicherer noch den Gehalt an Phosphorsäure findet (S. 401.). — In der vom phosphorsauren Silberoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird zuerst das überschüssig zugesetzte Silberoxyd vermittelst Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber gefällt, und darauf das Alkali in der Auflösung, welche Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure enthält, nach Methoden bestimmt, die im Vorhergehenden angegeben sind.

Es ist indessen nicht möglich, auf die angeführte Art die ungeglühten Salze der Phosphorsäure mit dem Kali und Natron, deren Auflösungen mit salpetersaurer Silberoxydauflösung einen gelben Niederschlag von basisch phosphorsaurem Silberoxyd geben, zu untersuchen. Nach der Fällung, vermittelst des Silbersalzes, bleibt eine nicht unbedeutende Menge von Phosphorsäure in der vom basisch phosphorsauren Silberoxyd abfiltrirten Flüssigkeit zurück.

Trennung der Phosphorsäure vom Lithion. — Besondere Schwierigkeiten finden bei der Trennung des Lithions von der Phosphorsäure statt, vorzüglich dann,

wenn Natron noch zugegen ist. Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. S. 247.) hat sich folgender Methode bedient, um diese Verbindungen zu zerlegen: Eine gewogene Quantität der Verbindung wird mit der doppelten Menge kohlensaurer Kalkerde in einem Platintiegel gemengt und zusammengeschmolzen; die geschmolzene Masse wird mit der gehörigen Sorgfalt zu Pulver gerieben und mit Wasser ausgekocht. Die Flüssigkeit enthält dann Kalkerde und die ganze Menge der Alkalien im kohlensauren Zustande, während phosphorsaure Kalkerde ungelöst zurückbleibt. Es wird nun die Flüssigkeit mit Oxalsäure gesättigt, die oxalsaure Kalkerde abfiltrirt, die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs verdunstet, und die trockene Masse geglüht. Das so erhaltene kohlensaure Alkali wird geglüht und gewogen.

Trennung der Phosphorsäure von mehreren Basen in zusammengesetzten Verbindungen. — Die Untersuchung der phosphorsauren Verbindungen wird schwierig, wenn sie mehrere Basen zugleich enthalten, die sich nicht alle aus sauren oder neutralen Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle fällen lassen; z. B. wenn Phosphorsäure mit einem Metalloxyd und zugleich mit einer Erde verbunden ist. Die Untersuchung geschieht dann auf folgende Weise: Man glüht eine gewogene Menge der Verbindung mit kohlensaurem Kali oder Natron, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser. In den meisten Fällen löst dies nur das überschüssig hinzugesetzte kohlensaure Alkali und das entstandene phosphorsaure Alkali auf. Die Basen, mit denen die Phosphorsäure vorher verbunden war, bleiben ungelöst zurück; man löst sie in Chlorwasserstoffsäure auf, und trennt sie nach Methoden, die schon früher angegeben worden sind.

Von allen Methoden, die Basen in phosphorsauren Verbindungen zu bestimmen, ist unstreitig diese die aller-

zweckmäfsigste. Sie läfst sich, wie schon angeführt worden ist, bei der Analyse aller einfachen und zusammengesetzten phosphorsauren Verbindungen anwenden, deren Basen nicht durch kohlensaures Alkali gelöst werden; also bei der der Verbindungen der alkalischen Erden und der meisten Metalloxyde mit Phosphorsäure. Sie läfst sich nicht, wie schon oben erwähnt worden ist, wenn phosphorsaure Thonerde zugegen ist, anwenden. — Die Bestimmung der Phosphorsäure in der wäfsrigen Auflösung geschieht, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Um in Verbindungen, die phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaures Eisenoxydul oder Eisenoxyd enthalten, die Basen von einander zu trennen, kann man sich aufser der erwähnten Methode noch einer andern bedienen. Berzelius bedient sich (Jahresbericht 1822, S. 121.) einer Methode, die zuerst Herschel (*Edinburgh Phil. Journ., T. VI. pag.* 300.) zur Scheidung des Eisenoxyds von anderen Oxyden vorgeschlagen hat. Man löst die Verbindung in einer Säure auf, und oxydirt das Eisen, wenn es als Oxydul vorhanden ist, durch Salpetersäure, oder durch Chlorgas zu Eisenoxyd. Darauf sättigt man die Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak so genau wie möglich, oder vielmehr so, dafs eine Fällung sich zu zeigen anfängt, und kocht sie dann; hierdurch wird das Eisenoxyd gefällt, während die phosphorsaure Kalkerde aufgelöst bleibt. Diese Methode gründet sich darauf, dafs die neutralen Eisenoxydsalze durch Kochen aus ihren Auflösungen gefällt werden. Da aber durch die kleine Menge von freier Säure noch etwas Eisenoxyd aufgelöst bleiben kann, so mufs man zu der abfiltrirten Flüssigkeit noch etwas Alkali setzen, und sie noch einmal kochen, bis sie so wenig sauer geworden ist, dafs darin kein Eisenoxyd mehr aufgelöst sein kann. Das gefällte Eisenoxyd löst man, da es immer Phosphorsäure enthält, noch einmal in Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung sättigt man mit Ammoniak, und fällt durch

Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Eisenoxyd als Schwefeleisen. Die Flüssigkeit, worin die Kalkerde aufgelöst ist, concentrirt man durch Abdampfen; darauf fällt man die Kalkerde durch Schwefelsäure und Alkohol.

Bei der Analyse der phosphorsauren Salze mufs überhaupt noch berücksichtigt werden, dafs zwar alle saure, neutrale und basische Verbindungen der Phosphorsäure in Säuren auflöslich sind, dafs aber sehr viele saure phosphorsaure Salze in Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure sich nicht auflösen, wenn sie geglüht worden sind. Diese können auf die Weise zerlegt werden, dafs man eine gewogene Menge davon mit dem dreifachen Gewicht an kohlensaurem Kali oder Natron schmilzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt. Mit weniger Umständen ist ein Verfahren verbunden, das schon oben, S. 411., angeführt wurde. Man pulvert die unlösliche Verbindung, und legt eine gewogene Quantität davon in eine etwas grofse Platinschale; dann übergiefst man sie mit concentrirter Schwefelsäure, und kocht sie damit längere Zeit, doch mufs man darauf sehen, dafs nicht der ganze Ueberschufs an Schwefelsäure verdampft. Hierauf setzt man vorsichtig Wasser hinzu; es löst sich die Verbindung nun vollkommen auf, wenn die Base des phosphorsauren Salzes nicht eine von denen ist, die mit Schwefelsäure eine unlösliche oder schwerlösliche Verbindung bilden, wie Bleioxyd, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde.

Bei fast allen Scheidungen der Phosphorsäure von den verschiedenen Basen, die bis jetzt abgehandelt worden sind, ist nicht erwähnt worden, wie die Menge der Phosphorsäure unmittelbar bei der Untersuchung phosphorsaurer Verbindungen bestimmt wird. Die unmittelbare Bestimmung derselben kann nicht mit solcher Genauigkeit geschehen, wie die vieler anderer Substanzen; unstreitig geben die Analysen phosphorsaurer Verbindungen die genauesten Resultate, bei denen die Menge der

Ba-

Base mit Genauigkeit bestimmt, und die der Phosphorsäure aus dem Verluste gefunden wird. In manchen Fällen indessen, vorzüglich dann, wenn sehr viele Basen vorhanden sind, kann es nothwendig, oder doch von Nutzen sein, die Menge der Phosphorsäure unmittelbar zu bestimmen.

Hat man die Basen von der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoffgas entfernt, und aus der davon abfiltrirten sauren Flüssigkeit durch längeres Erhitzen jede Spur von Schwefelwasserstoffgas verjagt, so pflegt man die Menge der Phosphorsäure auf folgende Weise zu bestimmen: Man sättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak, und setzt dann die Auflösung eines Salzes hinzu, mit dessen Base die Phosphorsäure eine unlösliche Verbindung bildet. Hierzu wählt man gewöhnlich essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd, Chlorbaryum oder Chlorcalcium. Die Auflösungen der Bleioxydsalze schlagen die Phosphorsäure unstreitig am besten nieder; es ist dann gut, die Flüssigkeit genau mit Ammoniak zu sättigen; auch kann die Flüssigkeit, besonders wenn sie keine Säure, aufser Essigsäure, enthält, selbst ein wenig durch diese Säure sauer sein. Bei Anwendung von Auflösungen der Bleioxydsalze darf in der Flüssigkeit keine Chlorwasserstoffsäure enthalten sein. — Hat man die saure Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, so wird zwar durch eine Auflösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium die Phosphorsäure gefällt, es mufs dann aber die phosphorsaure Baryterde oder Kalkerde rasch filtrirt, und während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, weil sie sonst leicht durch kohlensaure Erde verunreinigt wird. Es ist schon oben angeführt, dafs die phosphorsaure Baryterde in einer Flüssigkeit, die ammoniakalische Salze enthält, nicht unlöslich ist. Da die phosphorsaure Kalkerde weniger darin auflöslich zu sein scheint, so bedient man sich lieber einer Auflösung von Chlorcalcium, als von Chlorbaryum, zur Fällung der Phosphor-

säure. — Zweckmäfsiger würde es sein, die Phosphorsäure in der von den Metalloxyden getrennten Flüssigkeit vermittelst Eisens nach der Methode von Berthier zu bestimmen, wenn diese nicht zu unsichere Resultate gäbe.

Sind die Basen von der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt worden, so macht man die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit sauer, und erwärmt sie so lange, bis jede Spur von Schwefelwasserstoff verjagt ist. Hierauf scheidet man den ausgeschiedenen Schwefel ab, und fällt die Phosphorsäure auf die eben beschriebene Weise.

Enthält die Auflösung, aus welcher die Phosphorsäure gefällt werden soll, kohlensaures Alkali, oder auch reines Alkali, so mufs man sie am besten durch Essigsäure etwas sauer machen, und dann längere Zeit, ungefähr 24 Stunden, lose bedeckt hinstellen, damit die freie Kohlensäure vollständig entweichen kann. Man setzt darauf die Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu. Fällt man durch Chlorcalcium, so mufs die etwas saure Flüssigkeit erst ammoniakalisch gemacht werden. Die Fällung geschieht am besten in einem Glase, das durch einen Kork verschlossen werden kann; hierdurch wird der Zutritt der atmosphärischen Luft abgehalten und die Bildung der kohlensauren Kalkerde verhindert. Man läfst die phosphorsaure Kalkerde sich in der Flasche gehörig senken, und filtrirt zuerst die darüber stehende Flüssigkeit; hierauf bringt man die phosphorsaure Kalkerde auf's Filtrum und süfst sie aus. — Man erhält eine Auflösung von phosphorsaurem und kohlensaurem Alkali immer, wenn die phosphorsauren Verbindungen im festen Zustande mit kohlensaurem Alkali geschmolzen werden, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird (S. 414.).

Man kann nie mit Sicherheit wissen, wie der Niederschlag zusammengesetzt sei, welcher durch Bleioxydsalze, durch Chlorbaryum, oder durch Chlorcalcium in

Auflösungen phosphorsaurer Salze bewirkt worden ist; es darf daher nicht aus dem Gewichte der erhaltenen Fällung die Menge der darin befindlichen Phosphorsäure berechnet werden. Dies ist vorzüglich der Fall, wenn man durch Chlorbaryum oder Chlorcalcium phosphorsaure Baryterde oder Kalkerde aus einer ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit gefällt hat; der Niederschlag besteht dann aus Mengungen von neutralen und basischen Salzen in unbestimmten Verhältnissen. Es ist daher durchaus nothwendig, in den erhaltenen Niederschlägen die Menge der Phosphorsäure zu bestimmen. Dies geschieht auf dieselbe einfache Weise, die schon oben angeführt worden ist. Man glüht die Menge des erhaltenen Niederschlages; nach dem Glühen behandelt man denselben erst mit Schwefelsäure, und darauf mit Wasser, wenn nämlich der so erhaltene Niederschlag aus Phosphorsäure und Baryterde besteht. Hat man Bleioxyd oder Kalkerde zur Fällung der Phosphorsäure angewandt, so nimmt man Alkohol statt des Wassers. Hierauf bestimmt man das Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Verbindung, und berechnet aus diesem die Menge der Baryterde, des Bleioxyds oder der Kalkerde, woraus sich dann die Quantität der Phosphorsäure ergiebt, die in dem erhaltenen Niederschlage mit diesen Basen verbunden war.

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure vermittelst Auflösungen von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, oder eines Bleioxydsalzes, wird noch unsicherer, wenn in der Verbindung zugleich noch Schwefelsäure enthalten ist. Es kann zwar die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes leicht bestimmt und entfernt werden, da hierdurch, wie schon oben bemerkt worden ist, aus der sauren Auflösung nur schwefelsaure Baryterde gefällt wird; doch läfst sich dann, aus oben angeführten Gründen, in der abfiltrirten Flüssigkeit die ganze Menge der

Phosphorsäure nicht vollständig durch Uebersättigung mit Ammoniak als phosphorsaure Baryterde niederschlagen. Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und Phosphorsäure zugleich gelingt höchstens nur dann, wenn die Säuren mit Metalloxyden verbunden sind, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden. In diesem Falle löst man die Verbindung in Salpetersäure auf, und fällt aus der verdünnten Auflösung die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffgas. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit verjagt man den freien Schwefelwasserstoff, und setzt dann eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde zu derselben. Die hierdurch gefällte schwefelsaure Baryterde wird gewogen, und aus dem Gewichte derselben der Gehalt an Schwefelsäure berechnet. Die erhaltene Menge derselben kann indessen gröfser sein als die, welche in der Verbindung enthalten ist, da durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Salpetersäure, wenn dieselbe auch verdünnt ist, sich etwas Schwefelsäure erzeugen kann. — Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit dampft man nun vorsichtig bis zur Trocknifs ab, glüht den trockenen Rückstand, und bestimmt das Gewicht desselben. Hierauf bestimmt man die Menge der Baryterde im Rückstande, um den Gehalt an Phosphorsäure durch den Verlust zu finden; es wird zu dem Ende die geglühte Masse durch Schwefelsäure zersetzt, und aus dem Gewichte der gebildeten schwefelsauren Baryterde die Menge der darin befindlichen Baryterde berechnet. Mit der Hinzufügung der salpetersauren Baryterde mufs man sehr vorsichtig sein; es mufs nur wenig mehr davon hinzugesetzt werden, als zur Fällung der Schwefelsäure nothwendig ist. Der hinzuzusetzende Ueberschufs richtet sich nach der Menge der Phosphorsäure. Hat man zu viel salpetersaure Baryterde angewandt, so wird nachher, während des Glühens, bei der Zersetzung der überschüssigen salpetersauren Baryterde, aufser der phosphorsauren Baryterde, durch den

Zutritt der Luft noch kohlensaure Baryterde gebildet, wodurch ein ganz unrichtiges Resultat entsteht.

Man pflegt bei Untersuchung phosphorsaurer Verbindungen oft die Basen durch ein Uebermaafs von reiner Kaliauflösung zu fällen, und sie auf diese Weise von der Phosphorsäure zu trennen. Nach dieser Methode bekommt man aber eben so wenig genaue Resultate, wie bei der Trennung der Arseniksäure von den Metalloxyden durch reines Kali (S. 312.). Es ist nur sehr selten möglich, durch einen noch so grofsen Ueberschufs von Kali dem gefällten Metalloxyde alle Phosphorsäure zu entziehen. — Auch die Methode, nach welcher die Phosphorsäure vor Bestimmung der Basen durch die Auflösung eines Bleioxydsalzes gefällt wird, ist, wie sich auch schon aus dem Vorhergehenden ergiebt, hier eben so wenig anwendbar, wie bei der Bestimmung der Arseniksäure (S. 315.).

Bestimmung der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure in ihren Verbindungen. — Die Verbindungen der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure mit Basen verwandelt man, wenn man die Menge der Säure in denselben bestimmen will, in phosphorsaure Salze, und untersucht diese dann nach den Methoden, die so eben beschrieben worden sind. Um die Verbindungen der phosphorichten oder der unterphosphorichten Säure in phosphorsaure Salze zu verwandeln, übergiefst man eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung in einer kleinen flachen Platinschale mit Salpetersäure, und dampft Alles bis zur Trocknifs ab; den Rückstand glüht man dann vorsichtig. Auf diese Weise erhält man aus den neutralen phosphorichtsauren Verbindungen neutrale phosphorsaure Salze; aus den neutralen unterphosphorichtsauren Verbindungen entstehen hingegen zweifach phosphorsaure Salze.

Die quantitative Bestimmung der phosphorichten Säure würde einfacher sein, wenn man nur nöthig hätte, die Ver-

bindungen derselben in Wasser oder in Säuren aufzulösen, und in der Auflösung allein die Menge der Basen zu bestimmen brauchte. Da aber alle phosphorichtsaure Salze Wasser enthalten, das durch gelindes Erhitzen nicht verjagt werden kann, weil es zur Existenz derselben nothwendig ist, so findet man auf diese Weise die Menge der phosphorichten Säure und des Wassers zusammengenommen. Man mufs daher eine gewogene Menge der phosphorichtsauren Verbindung zu einem phosphorsauren Salz oxydiren; dieses wägt man dann, und bestimmt in demselben die Menge der Base. Hierdurch erfährt man zugleich die Menge der durch Oxydation entstandenen Phosphorsäure, woraus man leicht die Menge der phosphorichten Säure, die oxydirt worden ist, berechnet. Wenn man nun so die Menge der Base und der Säure in der phosphorichtsauren Verbindung gefunden hat, ergiebt sich die Menge des darin befindlichen Wassers durch den Verlust. — Die Verbindungen der phosphorichten Säure mit Alkalien sind in Wasser auflöslich, die Verbindungen derselben mit den andern Basen lösen sich nur in Säuren auf.

Die unterphosphorichtsauren Salze sind alle in Wasser auflöslich; es können daher die Basen aus den Auflösungen derselben nach den gewöhnlichen Methoden gefällt und quantitativ bestimmt werden. Ist die unterphosphorichte Säure mit Metalloxyden verbunden, so kann man diese auch durch Alkalien niederschlagen, wenn sie sich dadurch fällen lassen. Sind Erden mit ihr verbunden, so werden auch diese durch Fällungsmittel niedergeschlagen, die oben in den Abschnitten, in welchen von ihnen gesprochen worden ist, angegeben sind. — Will man in diesen Salzen die Menge der Säure und die des Wassers, wovon oft die ganze Menge, oft aber nur ein Theil nothwendig zur Existenz der Verbindung erforderlich ist, bestimmen, so übergiefst man eine gewogene Quantität davon mit Salpetersäure, und dampft Alles bis

zur Trocknifs ab; die trockene Masse wird dann geglüht. Hierdurch wird die unterphosphorichte Säure zu Phosphorsäure oxydirt. Man wägt nun die Verbindung, und bestimmt in ihr die Menge der Base, wodurch sich auch der Gehalt an Phosphorsäure ergiebt. Aus der Menge der Phosphorsäure berechnet man dann die der unterphosphorichten Säure. Den Gehalt an Wasser findet man auf diese Weise durch den Verlust. Hierbei stöfst man jedoch auf eine besondere Schwierigkeit. Die unterphosphorichtsauren Salze werden durch Behandlung mit Salpetersäure in zweifach phosphorsaure Salze verwandelt, die nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, und daher sich schwer zersetzen lassen. Um sie auflöslich zu machen, behandelt man sie entweder mit Schwefelsäure auf die Weise, wie es oben angegeben ist, oder man setzt auch, vor der Behandlung mit Salpetersäure, zu den unterphosphorichtsauren Salzen eine gewogene Quantität von Base hinzu.

Bestimmung der Mengen der Säuren des Phosphors, wenn einige derselben zusammen vorkommen. — Befinden sich Phosphorsäure und phosphorichte Säure, oder Phosphorsäure und unterphosphorichte Säure in einer Flüssigkeit, und sollen die Mengen derselben einzeln bestimmt werden, so kann dies auf folgende Weise sehr genau geschehen. Man giefst die Flüssigkeit zu einer Auflösung von Quecksilberchlorid, die sehr gesättigt sein mufs, nach und nach in kleinen Mengen. Diese Vorsicht ist nöthig, denn giefst man mit einem Male sehr viel von der zu untersuchenden sauren Flüssigkeit in die Quecksilberchloridauflösung, oder gar umgekehrt, letztere in erstere, so kann leicht Quecksilber metallisch ausgeschieden werden, was durchaus vermieden werden mufs. Es setzt sich bald Quecksilberchlorür als perlmutterglänzender Niederschlag ab, dessen Menge sich nach und nach vermehrt. Man mufs nun die Flüssigkeit sehr viele Tage hindurch bei sehr gelinder Wärme digeriren,

weil die letzten Antheile des Quecksilberchlorürs erst sehr spät und nach längerer Digestion niederfallen. Das Quecksilberchlorür sammelt man darauf auf einem gewogenen Filtrum, und trocknet es bei der mäſsigsten Wärme so lange, bis es nichts mehr an Gewicht verliert; darauf bestimmt man das Gewicht desselben. Aus der Menge des erhaltenen Quecksilberchlorürs berechnet man dann die Menge der phosphorichten Säure, oder die der unterphosphorichten Säure, welche in Phosphorsäure verwandelt worden sind. — Eine andere Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit wird mit Salpetersäure und mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd versetzt, um auf die Weise, wie es oben, S. 397., gezeigt worden ist, die Menge von Phosphorsäure zu bestimmen, die theils in der Flüssigkeit schon enthalten war, theils durch Zersetzung der Salpetersäure aus der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure entsteht. Da man aus dem erstern Versuche weiſs, wie viel Phosphorsäure aus der phosphorichten, oder aus der unterphosphorichten Säure entsteht, so hat man nur nöthig, diese Menge Phosphorsäure von der ganzen erhaltenen Menge Phosphorsäure abzuziehen, um die in der Verbindung enthaltene Menge dieser Säure zu finden. — Auf diese Weise kann leicht die Säure untersucht werden, welche sich durch Zerflieſsen des Phosphors in feuchter Luft bildet. Es kommt nie vor, daſs in einer Flüssigkeit alle drei Säuren des Phosphors zugleich enthalten sind, und ihrer Menge nach einzeln bestimmt werden sollen.

Hat man Verbindungen von phosphorsauren Salzen mit phosphorichtsauren oder mit unterphosphorichtsauren Salzen zu untersuchen, so löst man sie in Wasser, oder wenn sie darin unlöslich sind, in Chlorwasserstoffsäure auf, macht die Auflösung im ersteren Falle durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und verfährt dann auf ähnliche Weise, wie so eben gezeigt worden ist.

XLIV. Kiesel.

Bestimmung der Kieselsäure. — Die Menge der Kieselsäure in einer alkalischen oder sauren Flüssigkeit kann man nur auf die Weise bestimmen, daſs man die Auflösung ganz bis zur Trockniſs abdampft; hat man eine alkalische Auflösung, so muſs diese vorher durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht werden. Während des Eintrocknens fängt die Kieselsäure an, nach und nach sich gallertartig auszuscheiden. Hat man das Abdampfen der sauren Flüssigkeit bis zu einem gewissen geringeren Volumen fortgesetzt, und läſst dann dieselbe erkalten, so gerinnt sie nach dem Erkalten zu einer steifen Gallerte. Die Kieselsäure aber ist in diesem Zustande noch nicht ganz unlöslich im Wasser; erst wenn diese Gallerte bis zur völligen Trockniſs abgedunstet wird, so bleibt, wenn man dann die trockene Masse mit Wasser übergieſst, die Kieselsäure unaufgelöst zurück. Es wird diese abfiltrirt, ausgesüſst und in einem Platintiegel geglüht. Vor dem Glühen muſs sie aber vollkommen getrocknet sein, weil sie sonst stäubt, wobei leicht etwas verloren gehen kann. Der Platintiegel wird mit der geglühten Kieselsäure gleich nach dem Glühen mit einem gut schlieſsenden Deckel bedeckt und nach dem Erkalten gewogen. Läſst man die geglühte Kieselsäure im Tiegel ohne Deckel erkalten, so zieht sie schneller, als manche andere pulverförmige Substanzen, Feuchtigkeit an.

Die Kieselsäure bildet mit andern Oxyden Verbindungen, die theils durch stärkere Säuren sehr leicht zersetzt werden, theils aber der Einwirkung der stärksten Säuren widerstehen. Der Gang der Analyse ist bei den Verbindungen der Kieselsäure, die sich durch Säuren leicht zersetzen lassen, ein ganz anderer, als bei denen, die durch Säuren nicht angegriffen werden. Es ist im ersten Theile dieses Werkes, S. 285., ein Verzeichniſs

von den in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen gegeben worden, welche sich durch Säuren zersetzen lassen, und welche nicht dadurch zersetzt werden können.

Trennung und Bestimmung der Kieselsäure in Verbindungen, die durch Säuren zersetzt werden können. — Die Analyse der kieselsauren Verbindungen, die durch Säuren zersetzt werden, ist um Vieles einfacher, als die der andern. Man wählt zur Zersetzung dieser Verbindungen gewöhnlich eine etwas concentrirte Chlorwasserstoffsäure; nur in einigen Fällen nimmt man dazu Salpetersäure, oder auch wohl Schwefelsäure. Obgleich die meisten Verbindungen der Kieselsäure sich durch Schwefelsäure zersetzen lassen, wenn sie mit dieser im fein zertheilten Zustande digerirt werden, so bedient man sich derselben doch nur selten hierzu, weil die Anwendung der Schwefelsäure viele andere Nachtheile verursacht, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Die zu untersuchende kieselsaure Verbindung wird, ohne Zusatz von Wasser, fein zerrieben, und, damit ein Theil davon genau gewogen werden kann, in einem tarirten Platintiegel höchst gelinde, am besten in der Röhre eines geheitzten Stubenofens, erwärmt. Man muſs sich hierbei besonders hüten, eine Hitze anzuwenden, die den Kochpunkt des Wassers übersteigt, da viele dieser Verbindungen Wasser oder andere flüchtige Bestandtheile enthalten, die dann zum Theil würden verflüchtigt werden. Auch lassen sich die meisten dieser Verbindungen, wenn die flüchtigen Bestandtheile aus ihnen durch starkes Erhitzen und Glühen verjagt worden sind, durch Säuren nicht mehr zersetzen.

Die abgewogene Menge der gepulverten Verbindung schüttet man in ein Becherglas, das mit einer Glasplatte gut bedeckt wird, und übergieſst sie darauf mit Chlorwasserstoffsäure. Das Glas muſs von einer solchen Be-

schaffenheit sein, dafs es der Einwirkung der Säuren gut widersteht. Die verschiedenen Verbindungen der Kieselsäure werden verschieden zersetzt. Bei manchen geschieht die Zersetzung fast augenblicklich; die Kieselsäure scheidet sich als Gallerte aus, und absorbirt, wenn keine zu grofse Menge von Chlorwasserstoffsäure angewandt worden ist, alle Säure, wodurch eine aufgequollene, gallertartige Masse entsteht. Andere Verbindungen werden zwar auch im fein gepulverten Zustande leicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, doch scheidet sich bei der Zersetzung die Kieselsäure als zartes, flockiges Pulver ab und bildet keine Gallerte. Noch andere Verbindungen der Kieselsäure lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure nur schwer zersetzen, und müssen im sehr fein zertheilten Zustande damit lange warm digerirt werden, ehe die Zersetzung erfolgt.

Die zersetzte gallertartige Verbindung behandelt man mit Wasser; es scheidet sich dann die Kieselsäure als leichte Flocken ab. Bevor man sie abfiltrirt, mufs man untersuchen, ob auch die Verbindung vollständig durch die Säure zersetzt worden ist. Dies geschieht bei allen durch Säure zersetzten Verbindungen der Kieselsäure auf eine einfache Weise: Man reibt mit einem Glasstabe gegen den Boden und gegen die Wände des Gefäfses; hört man dabei ein ähnliches Gekreisch, wie entsteht, wenn feiner Sand zwischen Glas gerieben wird, so ist die Verbindung noch nicht vollständig zersetzt, denn das Gekreisch rührt von unzersetztem Pulver her. Auch wird man in diesem Falle finden, dafs unter der flockigen Kieselsäure ein schwereres Pulver liegt. Man mufs dann die Flüssigkeit mit der darin suspendirten Kieselsäure abgiefsen, und das unzersetzte Pulver mit einer neuen Quantität Chlorwasserstoffsäure behandeln. Bei Verbindungen, die leicht durch Säuren zersetzt werden, kann indessen in den meisten Fällen dieses unzersetzte Pulver von fremdartigen Stoffen herrühren, die in der zu untersuchenden

Verbindung eingesprengt waren und sich nicht durch Säuren zersetzen lassen. In diesem Falle schlämmt man wiederholt durch Wasser die leichtere Kieselsäure ab, so dafs das unzersetzte Pulver im Gefäfse zurückbleibt. Diese Operation geschieht sehr leicht und erfordert nicht viele Uebung. Den fremdartigen Stoff trocknet man darauf im Gefäfse, und bestimmt das Gewicht desselben, welches man von dem der zur Untersuchung angewandten Verbindung abzieht.

Die Kieselsäure wird filtrirt und darauf ausgesüfst. Das Wasser läuft dabei nur langsam durch's Filtrum, doch braucht dafür das Auswaschen nicht lange fortgesetzt zu werden, weil die Kieselsäure in diesen Fällen sich leicht aussüfsen läfst. Es ist nothwendig, dafs, wenn man die zersetzte gallertartige Verbindung mit nicht zu wenig Wasser übergossen und Alles gut umgerührt hat, man die Kieselsäure sich vollständig längere Zeit, am besten während 12 Stunden, absetzen lasse. Die ganz geklärte Flüssigkeit läuft weit besser durch's Filtrum, als die noch etwas trübe. Nach dem Auswaschen wird sie gut getrocknet und in einem tarirten Platintiegel geglüht; gleich nach dem Glühen wird der Tiegel mit einem Deckel gut verschlossen und mit der Kieselsäure gewogen. Auf diese Weise erhält man indessen nicht die ganze Menge Kieselsäure, die in der untersuchten Verbindung enthalten war; eine sehr kleine Menge derselben, die aber gewöhnlich ein Procent nicht übersteigt, ist noch in der sauren Flüssigkeit aufgelöst geblieben und wird mit den übrigen Substanzen, die noch darin enthalten sind, gefällt.

Man pflegt auch nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure das Ganze bis zur Trocknifs abzudampfen, und die überschüssige Säure zu verjagen, damit bei der Behandlung mit Wasser die ganze Menge der Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Diese Methode ist indes-

sen in den meisten Fällen nicht zweckmäfsig. Es bleibt wohl dann eine gröfsere Menge Kieselsäure zurück, doch wird ein sehr geringer Theil derselben noch aufgelöst, besonders, da eine solche eingetrocknete Masse in den meisten Fällen nicht sogleich mit Wasser, sondern, wie es weiter unten wird angeführt werden, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt werden mufs. Da also nicht die ganze Menge der Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, und kleinere Mengen beim Verfolg der Analyse doch abgeschieden werden müssen, so ist in diesem Falle die Operation des Eintrocknens unnöthig, und mufs, abgesehen davon, dafs sie beschwerlich ist, vorzüglich deshalb vermieden werden, weil dadurch leicht ein Verlust verursacht werden kann. Durch das Eintrocknen der sauren Flüssigkeit können ferner manche flüchtige Bestandtheile ganz verjagt werden. Es haben viele Chemiker bei Analysen dieser Verbindungen die Gegenwart von Stoffen ganz übersehen, die während des Eintrocknens verflüchtigt wurden. Man darf deshalb auch nicht einmal die durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzbaren Verbindungen warm, sondern nur kalt digeriren, und die warme Digestion nur bei den Substanzen anwenden, die sich schwerer zersetzen lassen.

Da die meisten Oxyde, die mit Kieselsäure verbunden vorkommen, in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich sind, so befinden sie sich in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit. Enthält die Verbindung Bleioxyd oder Silberoxyd, so mufs sie durch Salpetersäure, und nicht durch Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden, denn sonst würde ein grofser Theil des Chlorbleies und alles Chlorsilber bei der Kieselsäure ungelöst zurückbleiben. Die Verbindungen, die bei der Zersetzung mit Säuren eine Gallerte bilden, enthalten indessen nie diese beiden Oxyde; sie finden sich nur häufig in künstlich bereiteten Verbindungen, wie z. B. in manchen Glasuren,

doch lassen sich diese im sehr fein gepulverten Zustande durch warme Digestion mit Salpetersäure vollkommen zersetzen.

Aus der sauren Flüssigkeit, die von der Kieselsäure abfiltrirt worden ist, scheidet man nun die übrigen Substanzen nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich angegeben worden sind. Der gewöhnlichste Gang bei den Analysen von solchen Verbindungen der Kieselsäure, die in der Natur vorkommen, ist folgender: Wenn die Kieselsäure abgeschieden worden ist, neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, und setzt etwas davon im Ueberschusse hinzu. Hierdurch werden Thonerde und Eisenoxyd vollständig niedergeschlagen; auch kleine Mengen von Talkerde und Manganoxydul werden dadurch gefällt. Diese Substanzen trennt man auf die Weise von einander, wie es oben, S. 72., angegeben worden ist. Aus der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt, und wenn weder Talkerde noch Manganoxydul vorhanden sind, die Quantität eines feuerbeständigen Alkali's dadurch bestimmt, dafs man die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abdampft, und die trockene Masse längere Zeit bis nahe zum Glühen erhitzt; es verflüchtigt sich dann das Chlorwasserstoff-Ammoniak und das oxalsaure Ammoniak, während das feuerbeständige Alkali als Chlormetall zurückbleibt. Befindet sich neben dem Alkali zugleich Talkerde, so mufs die Bestimmung beider auf die Weise geschehen, wie es S. 38. umständlich angegeben worden ist. Wenn indessen kein Alkali zugegen ist, so kann, nach Abscheidung der Kalkerde, die Talkerde durch Behandlung mit kohlensaurem Kali bestimmt werden, oder besser, man dampft, wenn man nur Chlorwasserstoffsäure zur Zersetzung angewandt hat, Alles bis zur Trocknifs ab, und erhält die Talkerde durch wiederholtes Glühen unter Anwendung von kohlensaurem Ammoniak (S. 41.).

Hierbei ist nun noch zu erinnern, dafs die meisten der im Gange dieser Analyse ausgeschiedenen Stoffe sehr kleine Mengen von Kieselsäure enthalten, die bei genauen Untersuchungen bestimmt werden müssen. Zu dem Ende werden die geglühten und gewogenen Stoffe einzeln in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei dann die kleine Menge von Kieselsäure unaufgelöst zurückbleibt. Diese filtrirt man von der Auflösung ab und süfst sie aus; darauf glüht man sie, und bestimmt das Gewicht derselben, welches man zu dem der Kieselsäure hinzurechnet, die im Anfange der Analyse erhalten worden ist. Auf diese Weise bekommt man noch bei der Auflösung von 2 bis 3 Substanzen kleine Mengen von Kieselsäure, die zusammen indessen, wie es oben schon angeführt worden ist, nur kaum ein Procent von der angewandten Menge der Verbindung betragen. Bei nicht sehr genauen Analysen pflegt man diese ganz zu übersehen. Am meisten Kieselsäure erhält man bei der Wiederauflösung der Talkerde, wenn diese durch kohlensaures Kali gefällt worden ist. Sie rührt indessen wohl immer in diesem Falle von einem Kieselsäuregehalte im kohlensauren Kali her. Hat man dieses Alkali nicht angewandt, so hinterläfst bei der Wiederauflösung die Talkerde entweder sehr wenig oder gar keine Kieselsäure. Bei der Wiederauflösung der Thonerde und des Eisenoxyds erhält man weit weniger Kieselsäure, und die erhaltene kohlensaure Kalkerde löst sich immer ohne Rückstand von Kieselsäure auf.

Trennung und Bestimmung der Kieselsäure in Verbindungen, die durch Säuren nicht zersetzt werden können. Zersetzung dieser Verbindungen vermittelst kohlensauren Alkali's. — Die Analyse der kieselsauren Verbindungen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, ist schwieriger. Einige wenige von ihnen, wie Granat, Idocras und Epidot, können, nach v. Kobell, nachdem sie bei einem starken Feuer geschmolzen worden sind, im nachher gepul-

verten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure vollkommen zersetzt werden, und bilden dann eine Gallerte. Die meisten derselben indessen zersetzen sich erst, wenn sie im fein gepulverten Zustande mit kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen werden; es verbindet sich dann die Kieselsäure mit dem Kali zu kieselsaurem Kali, und die Basen, welche mit der Kieselsäure verbunden waren, werden abgeschieden. Die mit kohlensaurem Kali geschmolzene Masse läfst sich dann durch Behandlung mit Säuren vollständig zersetzen.

Bei dieser Analyse sind indessen viele Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten; besonders hat man darauf zu sehen, dafs die kieselsaure Verbindung auf's feinste gepulvert ist, wenn man sie mit kohlensaurem Kali zusammenschmilzt, denn sonst wird sie in manchen Fällen nicht vollständig zersetzt. Um nun die zu untersuchende Substanz recht fein zu pulvern, zerklopft man sie zuerst in grobe Körner; dies kann in einem Stahlmörser geschehen, doch kann man eben so gut die Substanz in Papier wickeln und auf einem harten Stein oder einer eisernen Platte mit einem Hammer zerschlagen, wodurch ein Stahlmörser ganz entbehrlich wird. Das gröbliche Pulver wird darauf in einem Mörser von Achat, oder besser auf einer Achatplatte mit Wasser gerieben. Wenn man glaubt, dafs ein grofser Theil davon hinlänglich fein gepulvert ist, giefst man Alles in ein Becherglas, und setzt noch mehr Wasser hinzu; dann rührt man das Ganze mit einem Glasstabe um und läfst es einige Augenblicke stehen, damit sich das grobe Pulver absetzen kann. Das feinere Pulver bleibt noch im Wasser suspendirt, und wird mit diesem in ein anderes Glas gegossen. Das grobe Pulver zerreibt man dann wieder im Mörser, und wiederholt die so eben beschriebene Operation. Das im Wasser suspendirte Pulver läfst man vollständig sich absetzen; wenn dies geschehen ist, giefst man das Wasser davon ab und trocknet das Pulver. In dem abgegossenen

nen opalisirenden Wasser schwimmt nur wenig der gepulverten Verbindung; will man dies erhalten, so mufs die Flüssigkeit verdampft werden, da es durch Filtration nicht davon getrennt werden kann.

In den meisten Fällen, wenn es nicht nöthig ist, die zu untersuchende Verbindung auf's feinste gepulvert anzuwenden, braucht man sie nur in einem Achatmörser mit Wasser zu reiben, und darauf mit einer gröfseren Menge Wasser in dem Mörser zu übergiefsen; nach dem Umrühren saugt man dann das Wasser mit dem darin suspendirten Pulver in eine, an beiden Seiten offene Glasröhre auf, und bringt es in ein Glas. Das gröbste Pulver bleibt dann auf dem Boden des Mörsers und wird wieder gerieben.

Wenn die geriebene Substanz nicht so hart wie Achat ist, kann man wohl annehmen, dafs sich vom Mörser nichts abgerieben hat; ist sie indessen härter, was jedoch nur selten statt findet, so mufs dies der Fall gewesen sein. Dies ist dann ein sehr unangenehmer Umstand, da die Menge des abgeriebenen Achats sich schwer bestimmen läfst. Man hat vorgeschlagen, das grobe Pulver, das im Mörser zerrieben werden soll, genau zu wägen, und nachher aus der Gewichtszunahme des feinen Pulvers die Menge der abgeriebenen Achatmasse zu bestimmen. Da dieses aber sehr schwer ist, und nur selten mit Genauigkeit geschehen kann, so ist es fast besser, das grobe Pulver in einem kleinen Mörser zu reiben, den man auf einer Wage, worauf grofse Quantitäten mit Genauigkeit abgewogen werden können, tarirt hat. Wiegt nun der Mörser nachher etwas weniger, so rührt dies von abgeriebener Achatmasse her. Da Achat fast nur aus reiner Kieselsäure besteht, so wird das Gewicht der abgeriebenen Achatmasse nachher von dem der erhaltenen Kieselsäure und von dem der zur Untersuchung angewandten kieselsauren Verbindung abgezogen. Aber auch diese Methode ist schwierig auszuführen. Man kann indessen die wenigen kiesel-

säurehaltigen Substanzen, welche sich durch kohlensaures Alkali nicht zerlegen lassen, und die härter als Achat sind, auf die Weise in einem Stahlmörser zerkleinern, wie es weiter unten wird angegeben werden.

Von dem feinen Pulver legt man so viel, wie man zur Analyse bestimmt, in einen kleinen tarirten Platintiegel, und trocknet oder glüht dies in demselben gelinde so lange, bis es nichts mehr an Gewicht verliert; darauf bestimmt man das Gewicht desselben. Enthielt die Substanz Eisenoxydul, oder ein anderes Oxyd, dessen Zusammensetzung durch das Glühen verändert wird, so darf man vor dem Wägen das Pulver nicht glühen, sondern nur trocknen. Das gewogene Pulver schüttet man sorgfältig in einen gröfseren Platintiegel; nach dem Herausschütten bleibt eine höchst geringe Menge des Pulvers noch in dem kleinen Tiegel zurück, weshalb dieser nachher wieder gewogen werden mufs. Man wird finden, dafs gewöhnlich nur einige Milligramme noch darin enthalten sind, die man dann von dem Gewichte des zu analysirenden Pulvers abzieht.

Das Pulver wird in dem grofsen Platintiegel sehr sorgfältig mit dem drei- und ein halbfachen oder vierfachen Gewichte desselben an reinem kohlensauren Kali, welches vorher in einem erwärmten Mörser mufs zerrieben worden sein, gemengt. Das Mengen geschieht mit einem kleinen Glasstabe, und mufs so lange fortgesetzt werden, bis die Mengung auf's innigste erfolgt ist und keine kleine Klümpchen des Pulvers mehr zu bemerken sind; auch darf man mit dem Mengen nicht zu lange säumen, weil sonst das kohlensaure Kali feucht wird. Was von dem Pulver am Glasstabe hängen bleibt, wird sorgfältig mit einer trocknen Feder davon abgestrichen.

Statt des kohlensauren Kali's kann in den meisten Fällen mit gröfserem Vortheil kohlensaures Natron, nachdem es entwässert worden, angewandt werden; es hat dasselbe noch den Vorzug vor dem kohlensauren Kali,

dafs es während des Mengens mit dem Steinpulver nicht feucht wird, und man kann sicher sein, dafs durch dasselbe, da es immer frei von Kieselsäure ist, die Menge derselben nicht vermehrt wird; eine Sicherheit, welche man bei Anwendung des kohlensauren Kali's nicht haben kann. Auch bedarf man davon einer geringeren Menge, als vom kohlensauren Kali.

Wenn die Mengung geschehen ist, wird der Tiegel mit einem Deckel verschlossen und in einen Windofen zwischen Kohlen gestellt. Anfangs giebt man ein schwaches Feuer, welches man bald verstärkt, so dafs der Tiegel während einer halben oder einer ganzen Stunde der Glühhitze ausgesetzt wird. Da ein Platintiegel beim Glühen zwischen Kohlen oft dadurch beschädigt wird, dafs er sich an manchen Stellen, besonders am Deckel, mit einer geschmolzenen Masse bedeckt, die aus der Kieselsäure und den Oxyden aus der Asche der Kohlen entsteht, und sich schwer von der äufseren Oberfläche des Tiegels fortschaffen läfst, so stellt man ihn in einen hessischen Tiegel, der aber nicht die gewöhnliche conische, sondern eine cylindrische Form haben mufs, und setzt einen passenden Deckel darauf. Hierdurch bewirkt man zugleich, dafs der Platintiegel nicht umfallen kann, wenn die Kohlen ausgebrannt sind.

Je nachdem die zu untersuchende Substanz mehr oder weniger Kieselsäure enthält, ist bei ungefähr gleichen Mengen von hinzugesetztem kohlensauren Alkali die Masse im Tiegel vollständig geschmolzen, oder nur zusammengesintert. Enthält die Verbindung Mangan, so ist die Farbe der Masse entweder bläulichgrün oder grün gefärbt, je nachdem weniger oder mehr Mangan zugegen ist. Man kehrt nun den Tiegel über einem Becherglase um, und sucht durch leises Drücken und Biegen die Verbindung los zu brechen und in das Glas zu schütten. Dies gelingt sehr gut, wenn die Masse blofs zusammengesintert ist; sie kann dann gewöhnlich in einem Stücke

vom Tiegel losgemacht werden. Weniger gut gelingt es, wenn die Masse geschmolzen ist; dann bleibt, ungeachtet des Biegens, eine grofse Menge der Masse im Tiegel zurück. Diese weicht man durch Wasser auf, und spült so viel wie möglich davon in das Becherglas. Die letzten Antheile der geglühten Masse, die nun noch im Tiegel zurückgeblieben sind, übergiefst man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure; sie lösen sich dann leicht vom Tiegel ab. Auch gröfsere Theile der Masse können leichter durch Chlorwasserstoffsäure, als durch blofses Aufweichen mit Wasser aus dem Tiegel gebracht werden, doch mufs man hierbei vorsichtig sein; denn wenn eine grofse Menge Säure plötzlich hinzugesetzt wird, so entsteht ein zu starkes Brausen von entweichender Kohlensäure, wodurch leicht ein Verlust verursacht werden kann.

Enthält die geglühte Masse Mangan, Cerium oder Chrom, so darf man sie im Platintiegel nur mit Wasser aufweichen, weil die höheren Oxydationsgrade dieser Metalle aus der Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickeln, wodurch der Platintiegel angegriffen wird. Es ist dies selbst der Fall, wenn in der Verbindung nur ein bis zwei Procent Manganoxydul enthalten sind.

Wenn nun die geglühte Masse in ein Becherglas gespült ist, macht man die über derselben stehende Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer. Hierbei mufs man vorsichtig sein, und die Säure nur in kleinen Portionen hinzusetzen, um ein zu starkes Brausen zu vermeiden. Man bedeckt daher das Becherglas mit einer concaven Glasplatte. Wenn das starke Brausen aufgehört hat, setzt man das Glas an einen warmen Ort; nach gehöriger Digestion ist dann Alles zersetzt. Ein grofser Theil der Kieselsäure bleibt als zarte Flocken ungelöst, ein anderer Theil derselben löst sich in der Flüssigkeit auf. Oft auch wird alle Kieselsäure bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; dies ist vorzüglich

dann der Fall, wenn man eine grofse Menge kohlensauren Alkali's angewandt, und zum Ausspülen sehr viel Wasser gebraucht hat, besonders auch, wenn die Substanz nur wenig Kieselsäure enthält.

Jetzt erst kann man sehen, ob die zu untersuchende Substanz vollständig durch Glühen mit kohlensaurem Kali zersetzt worden ist. Man reibt zu dem Ende mit einem Glasstabe an den Wänden und am Boden des Gefäfses; unzersetztes Pulver giebt sich dann durch den entstehenden kreischenden Ton zu erkennen.

Die saure Flüssigkeit mit der ausgeschiedenen Kieselsäure wird bis zur Trocknifs abgedampft; es kann dies in einer Platinschale, oder, in Ermangelung derselben, in einer Porcellanschale geschehen. Wenn Mangan, Cerium oder Chrom vorhanden sind, mufs man die Flüssigkeit immer in einer Porcellanschale abdampfen. Das Abdampfen geschieht auf einer Sandkapelle bei gelinder Hitze, die besonders gegen das Ende nicht zu stark sein darf. Das Löschpapier, womit die Schale bedeckt wird, um die Flüssigkeit vor Staub zu bewahren, mufs oft erneuert werden, weil es sehr bald von der entweichenden Chlorwasserstoffsäure zerfressen wird. Wenn die Flüssigkeit so weit abgedampft ist, dafs sie anfängt dickflüssig zu werden, so mufs man nur eine äufserst gelinde Hitze anwenden, denn die gallertartig ausgeschiedene Kieselsäure kann bei stärkerem Erwärmen leicht ein Sprützen verursachen, wodurch die Analyse ungenau wird. Will man hingegen das Abdampfen durch eine stärkere Hitze beschleunigen, so mufs man während des Abdampfens die dickliche Masse mit einem Glasstabe beständig umrühren. Es wird mit dem Erwärmen nicht eher aufgehört, als bis das Abgedampfte vollkommen trocken geworden ist. — Geschieht das Abdampfen in einem Wasserbade, so hat man kein Sprützen der Masse zu befürchten, selbst wenn sie auch gallertartig ist. Ganz zuletzt mufs man indessen

zum völligen Eintrocknen der Masse eine Hitze anwenden, welche stärker sein mufs, als ein Wasserbad sie geben kann.

Nach dem Erkalten wird die trockene Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gleichmäfsig befeuchtet und in der Kälte eine halbe Stunde damit in Berührung gelassen. Hierauf übergiefst man die befeuchtete Masse mit Wasser; es werden nun alle Bestandtheile der Substanz, mit Chlorwasserstoffsäure verbunden, aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Diese wird nun abfiltrirt und gehörig ausgesüfst; hierauf läfst man sie vollkommen trocknen, glüht sie dann und bestimmt das Gewicht derselben.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit wird eben so behandelt, wie es S. 430. bei dem Gange der Untersuchung solcher kieselsäurehaltiger Substanzen, die sich durch Säuren zersetzen lassen, gezeigt worden ist. — Die einzeln abgeschiedenen Stoffe enthalten bei diesen Analysen ebenfalls sehr kleine Mengen von Kieselsäure, welche davon getrennt, und bei genauen Analysen stets ihrem Gewichte nach bestimmt werden müssen. — War in der Substanz Eisenoxydul, so hat sich dies durch das Eintrocknen der chlorwasserstoffsauren Auflösung vollständig in Eisenoxyd verwandelt, weshalb ein Zusatz von Salpetersäure ganz überflüssig ist, und aus anderen Rücksichten ganz vermieden werden mufs.

Das Befeuchten der eingetrockneten Masse durch Chlorwasserstoffsäure geschieht deshalb, weil mehrere Substanzen während des Eintrocknens, vorzüglich zuletzt, wenn die Masse anfängt trocken zu werden und die Hitze verstärkt wird, einen Theil ihrer Säure verlieren, und dadurch in Wasser zum Theil unlöslich werden. Die Talkerde, die Thonerde und das Eisenoxyd werden vorzüglich durch starkes Eintrocknen gröfstentheils in Wasser unauflöslich. Nur wenn man sie im trocknen Zustande

mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, lösen sie sich nachher in hinzugesetztem Wasser auf; dies geschieht aber nicht vollständig, wenn man gleich zu der trocknen Masse Wasser hinzusetzt, das durch Chlorwasserstoffsäure etwas sauer gemacht worden ist. Man wird in diesem Falle, wenn viel Eisenoxyd zugegen ist, immer eine röthlich gefärbte Kieselsäure erhalten, die durch dieses Oxyd verunreinigt ist. Es findet dies nie statt, wenn vor dem Hinzusetzen des Wassers die trockene Masse erst mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden ist.

Bestimmung der feuerbeständigen Alkalien in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Wenn eine kieselsäurehaltige Substanz durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt wird, so kann man nachher fast alle Bestandtheile derselben auf die gewöhnliche Weise quantitativ bestimmen. Die feuerbeständigen Alkalien aber erfordern zu ihrer quantitativen Bestimmung, wenn sie in kieselsäurehaltigen Substanzen zugegen sind, ein anderes Verfahren. Man zersetzt gewöhnlich in diesem Falle, wenn man eine hinreichende Menge von der Substanz hat, einen Theil derselben durch kohlensaures Alkali, um die Menge der Kieselsäure und die der meisten andern Bestandtheile zu bestimmen; einen andern Theil verwendet man dann noch zur Bestimmung der feuerbeständigen Alkalien. Hierbei treten indessen manche Schwierigkeiten ein, die besonders Ursache sind, dafs man nach den meisten Methoden, welche in Vorschlag gebracht worden sind, nie mit der gröfsten Genauigkeit die richtige Menge der Alkalien erhalten kann, sondern fast immer etwas weniger bekommt, als in der Substanz wirklich enthalten ist.

Man hat mehrere Methoden, um die Alkalien in solchen kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, quantitativ zu bestimmen. Es sollen nur diejenigen angeführt werden, welche wirklich, bei gehöriger Vorsicht, genaue Resultate geben können.

Man kann zu diesem Zwecke die Substanz entweder durch kohlensaure Baryterde, oder durch Flufsspath, oder durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst kohlensaurer Baryterde. — Will man die kieselsäurehaltige Substanz durch kohlensaure Baryterde zersetzen, so mufs man sie vorher aufserordentlich fein pulvern, weit feiner noch, als wenn sie durch kohlensaures Alkali zersetzt werden soll. Man wägt dann eine gehörige Menge davon ab, und mengt sie auf's innigste in einem Platintiegel mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Gewichts an sehr reiner kohlensaurer Baryterde zusammen. Es darf diese nicht aus der Auflösung eines Baryterdesalzes durch ein feuerbeständiges kohlensaures Alkali gefällt worden sein, weil sie dann noch etwas von demselben enthalten könnte. Um sie sich zu diesem Zwecke zu bereiten, darf man zur Fällung derselben nur kohlensaures Ammoniak anwenden.

Das Mengen des Pulvers mit der kohlensauren Baryterde mufs aufserordentlich genau geschehen, weil hiervon vorzüglich die vollständige Zersetzung abhängt. Es wird die Verbindung weit schwerer durch kohlensaure Baryterde, als durch kohlensaures Kali zersetzt, aus dem Grunde, weil das kohlensaure Kali schmilzt, und dadurch doch, auch bei einer unvollkommeneren Mengung, mit allen Theilen des Pulvers in Berührung kommt; durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali wird daher die Verbindung fast immer vollkommen zersetzt. Die kohlensaure Baryterde schmilzt nicht, wenn man nicht die Hitze bis zum Weifsglühen verstärkt, sondern sintert nur mit den kieselsäurehaltigen Substanzen zusammen; dies geschieht auch nur dann, wenn jedes feinste Theilchen der Verbindung mit einer Hülle von kohlensaurer Baryterde umgeben ist. Man mufs daher beim Mengen mit vieler Vorsicht zu Werke gehen, und darauf wenigstens eine halbe Stunde Zeit verwenden.

Der Platintiegel wird, nach der Mengung, einer sehr starken Hitze ausgesetzt, die weit stärker sein mufs, als wenn zur Zersetzung kohlensaures Alkali würde angewandt worden sein. Je stärker die Hitze hierbei ist, desto vollkommener erfolgt die Zersetzung. Nach vollständigem Erkalten behandelt man die geglühte Masse so, als wenn sie mit kohlensaurem Alkali wäre geschmolzen worden. Es wird die zusammengesinterte Masse in ein Becherglas geschüttet und mit Chlorwasserstoffsäure digerirt. Die Säure mufs indessen mit Wasser ziemlich verdünnt sein, und darf nicht in zu grofsem Ueberschufs angewandt werden, weil das entstehende Chlorbaryum in Chlorwasserstoffsäure, besonders, wenn diese nicht mit vielem Wasser verdünnt worden ist, sich schwer auflöst.

Nachdem die Zersetzung der geglühten Masse durch die Säure erfolgt ist, mufs man sorgfältig zusehen, ob noch unzersetztes Pulver vorhanden; es pflegt dies sehr oft der Fall zu sein, wenn die Mengung der Substanz mit der kohlensauren Baryterde nicht sehr innig geschehen ist. Es ist dann oft beinahe besser, wenn die Menge des unzersetzten Pulvers sehr bedeutend ist und man eine hinreichende Quantität von der zu untersuchenden Substanz hat, eine neue Analyse anzufangen. Will man dies nicht, so mufs man durch Schlämmen die leichte, flockig ausgeschiedene Kieselsäure von dem schweren, unzersetzten Pulver zu trennen suchen; die unzersetzte Masse wird dann dem Gewichte nach bestimmt und von der angewandten Menge der Substanz abgezogen.

Die Menge der ausgeschiedenen Kieselsäure ist, wenn die Zerlegung durch kohlensaure Baryterde bewirkt worden, gröfser, als wenn kohlensaures Kali zur Zersetzung genommen wird; es hat sich jedoch immer noch eine bedeutende Menge derselben in der sauren Flüssigkeit aufgelöst. Um diese auszuscheiden, verfährt man auf dieselbe Weise, wie es oben, S. 437., beschrieben worden ist. Man dampft die Flüssigkeit bis zur vollkommenen

Trocknifs ab. Die trockene Masse wird mit Chlorwasserstoffsäure, welche frei von jeder Spur von Schwefelsäure sein mufs, benetzt und eine halbe Stunde stehen gelassen, damit die Säure ordentlich einwirkt. Hierauf setzt man Wasser hinzu; es bleibt dann die Kieselsäure ungelöst zurück. Man mufs nie versäumen, das Gewicht derselben zu bestimmen, wenn man auch aus einer andern Analyse durch Zersetzung mit kohlensaurem Alkali die Menge der Kieselsäure in der zu untersuchenden Substanz schon erfahren hat. Stimmen die Gewichte beider erhaltenen Mengen von Kieselsäure mit einander überein, so kann man vollkommen überzeugt sein, dafs die Substanz durch kohlensaure Baryterde eben so gut aufgeschlossen sei, wie durch kohlensaures Alkali.

Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit wird durch Schwefelsäure die Baryterde als schwefelsaure Baryterde gefällt. Man mufs sich hüten, einen grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure hinzuzusetzen, denn je weniger überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist, um so besser kann nachher die Menge des Alkali's bestimmt werden. Die grofse Masse der erhaltenen schwefelsauren Baryterde wird ausgesüfst; es mufs das Aussüfsen lange fortgesetzt werden, wenn die zu untersuchende Verbindung eine bedeutende Menge von Kalkerde enthält. Ist die Quantität derselben sehr grofs, so pflegt man die schwefelsaure Baryterde nicht so lange auszusüfsen, bis sie keine schwefelsaure Kalkerde mehr enthält, sondern süfst sie nur so lange aus, bis man glaubt, dafs alles schwefelsaure Alkali ausgesüfst sei.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann gewöhnlich mit Ammoniak versetzt, wodurch Eisenoxyd und Thonerde ausgeschieden werden. Es ist gut, die Quantitäten derselben einzeln zu bestimmen, und mit denen zu vergleichen, die bei der andern Analyse, wo man die Substanz durch kohlensaures Alkali zerlegte, erhalten wurden. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammo-

niak die aufgelöste schwefelsaure Kalkerde, wenn diese vorhanden ist, gefällt. Wenn nun weder Talkerde, noch Manganoxydul, noch überhaupt, aufser Alkali, andere Bestandtheile, die durch Ammoniak entweder gar nicht, oder nur unvollständig gefällt werden, vorhanden sind, so befinden sich in der Flüssigkeit, die von dem durch oxalsaures Ammoniak entstandenen Niederschlag abfiltrirt worden ist, als feuerbeständige Bestandtheile nur Alkalien, und zwar im schwefelsauren Zustande. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockene Masse, wodurch die ammoniakalischen Salze verflüchtigt werden und saures schwefelsaures Alkali zurückbleibt.

Bei dem Glühen der trockenen Masse mufs man die gröfste Vorsicht anwenden, weil gerade hierbei der gröfste Verlust an Alkali verursacht werden kann. Die trockene Masse enthält nämlich, aufser dem schwefelsauren feuerbeständigen Alkali, schwefelsaures Ammoniak, Chlorwasserstoff-Ammoniak, und auch noch oxalsaures Ammoniak, wenn man die Kalkerde hierdurch gefällt hat. Von diesen Substanzen verfliegt beim Glühen das Chlorwasserstoff-Ammoniak leicht ohne zu schmelzen; auch die kleine Menge des oxalsauren Ammoniaks wird in kohlensaures Ammoniak verwandelt und verjagt, ohne dafs dadurch ein Verlust entstehen kann. Das schwefelsaure Ammoniak aber schmilzt beim Erhitzen, und geräth dann in's Kochen; hierbei sprützt es ziemlich stark und kann leicht einen Verlust des feuerbeständigen schwefelsauren Alkali's bewirken. Je kleiner der Ueberschufs an Schwefelsäure ist, den man angewandt hat, um die Baryterde zu fällen, desto leichter geschieht das Verjagen der ammoniakalischen Salze, weil dann die Menge des schwefelsauren Ammoniaks nur gering ist. Um die trockene Masse zu glühen, wendet man am besten eine geräumige Platinschale an, in welcher die Flüssigkeit auch vorher abgedampft worden ist; in dieser kann am wenigsten durch Sprützen verloren gehen. Wenn dann fast alle flüchtige

Salze verjagt sind, spült man den Rückstand mit Wasser in eine kleine tarirte Platinschale oder einen Platintiegel, dampft ihn bis zur Trocknifs ab, und glüht ihn. Da der Rückstand nun aus saurem schwefelsauren Alkali besteht, so mufs man während des Glühens festes kohlensaures Ammoniak zu demselben hinzusetzen (S. 3.); man erhält dadurch neutrales schwefelsaures Alkali, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus die Menge des Alkali's berechnet.

Wenn Talkerde zugleich mit einem Alkali in der zu untersuchenden Substanz enthalten ist, so ist die Bestimmung des Alkali's noch schwieriger und mit noch mehr Verlust verbunden. In diesem Falle setzt man zu der Flüssigkeit, welche von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist, und dann an feuerbeständigen Bestandtheilen nur Alkali und Talkerde enthält, die Auflösung der sehr kleinen Menge von Talkerde hinzu, die vorher durch Ammoniak gefällt worden ist. Hierauf dampft man sie bis zur Trocknifs ab, bestimmt das gemeinschaftliche Gewicht des schwefelsauren Alkali's und der schwefelsauren Talkerde, und trennt beide durch eine Auflösung von essigsaurer Baryterde auf die Weise von einander, wie es oben, S. 38., angegeben worden ist.

Da es so schwierig ist, die Menge des schwefelsauren feuerbeständigen Alkali's richtig zu bestimmen, wenn schwefelsaures Ammoniak vorhanden ist, so wählt man bei diesen Analysen oft einen andern Gang. Die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit, die von der Kieselsäure abfiltrirt worden ist, wird mit kohlensaurem Ammoniak versetzt; hierdurch werden kohlensaure Baryterde, so wie Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. gefällt. Man erhält dadurch, nach dem Abdampfen der abfiltrirten Auflösung, und nach dem Glühen der trockenen Masse, das Alkali als Chlormetall. Diese Methode giebt indessen kein sehr genaues Resultat. Da die kohlensaure Baryterde nicht ganz unauflöslich in Wasser, und die Menge derselben

ziemlich grofs ist, so wird beim Aussüfsen immer mehr oder weniger davon aufgelöst; die aufgelöste kohlensaure Baryterde wird durch die Gegenwart des Chlorwasserstoff-Ammoniaks in der Flüssigkeit in Chlorbaryum verwandelt, so dafs das erhaltene alkalische Chlormetall immer Chlorbaryum enthält.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst salpetersaurer Baryterde. — Statt der kohlensauren Baryterde hat man sich früher zu gleichem Zwecke der salpetersauren Baryterde bedient; die Anwendung derselben ist aber mit mehr Schwierigkeiten verbunden. Die salpetersaure Baryterde zersetzt sich beim Glühen, und die entstehende reine Baryterde bewirkt allein nur die Zersetzung der kieselsäurehaltigen Substanz. Da die reine Baryterde indessen beim Glühen die Platintiegel beschädigt, so ist man genöthigt, die Zersetzung in einem Silbertiegel vorzunehmen, welcher aber keine sehr starke Hitze erträgt. Hat man ferner den gröfsten Theil der geglühten Masse durch Aufweichen mit Wasser aus dem Tiegel gebracht, und wendet man Chlorwasserstoffsäure an, um sie vollständig von den Wänden des Tiegels los zu machen, so enthält nachher die ausgeschiedene Kieselsäure Chlorsilber. Das Unangenehmste bei dieser Zersetzung ist indessen der Umstand, dafs die salpetersaure Baryterde, wenn sie durch Glühen zersetzt wird, aufserordentlich leicht über den Rand des Tiegels steigt. Am besten wird dies noch auf die Weise verhindert, dafs man zuerst die Mengung des zu untersuchenden Pulvers mit der gepulverten salpetersauren Baryterde (die vorher so stark erhitzt worden ist, dafs sie nicht mehr decrepitirt) im Silbertiegel über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge anfangs sehr gelinde, nach und nach aber stärker erhitzt, und damit so lange anhält, bis das Steigen der Masse aufgehört hat, und die salpetersaure Baryterde fast vollständig zersetzt worden ist. Hierauf stellt man den Tiegel zwischen Koh-

len, und erhitzt ihn so stark, als es das Silber, ohne zu schmelzen, ertragen kann. Wenn die Masse erkaltet ist, behandelt man sie ganz eben so, als wenn sie, statt mit salpetersaurer Baryterde, mit kohlensaurer Baryterde behandelt worden wäre.

Da die salpetersaure Baryterde schmilzt, so kann sie zwar leichter die vollständige Zersetzung der zu untersuchenden Substanz bewirken, zumal, da die durch's Glühen entstandene Baryterde viel kräftiger wirkt, als die kohlensaure; doch wendet man diese Methode nur bei solchen Substanzen zweckmäfsig an, die nicht fein geschlämmt werden können, wie Glimmer, oder auch bei solchen, die der Einwirkung der kohlensauren Baryterde widerstehen.

Der Silbertiegel, welcher bei diesen Untersuchungen angewandt wird, mufs sehr stark sein, weil ein dünner Tiegel leicht beim Glühen feine Risse erhält, durch welche ein Theil der schmelzenden Masse dringt.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Flufsspaths. — Die Methode, feuerbeständige Alkalien in den kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, vermittelst Flufsspaths quantitativ zu bestimmen, ist von Berzelius zuerst vorgeschlagen worden. Man verfährt hierbei auf folgende Weise: Man mengt einen Theil der fein geschlämmten kieselsäurehaltigen Substanz in einer Platinschale, oder in einem geräumigen Platintiegel sehr innig mit ungefähr 5 Theilen Flufsspath, der frei von metallischen Beimengungen sein mufs. Es ist nicht nöthig, den Flufsspath zu schlämmen; er braucht nur fein gepulvert zu sein. Hierauf mengt man, vermittelst eines Platinspatens, so viel reine concentrirte Schwefelsäure hinzu, dafs die Masse zu einem Brei wird. Die Platinschale wird alsdann nach und nach erwärmt; es entwickelt sich Fluorwasserstoffgas und Fluorkieselgas. Man erhöht die Hitze bis zum schwachen Glühen des Platingefäfses, um alle

freie Schwefelsäure zu verjagen. Die Kieselsäure der zu untersuchenden Substanz wird verflüchtigt. Wenn Thonerde zugegen ist, so hat sie sich zwar mit der Schwefelsäure verbunden, doch ist durch das schwache Glühen ein Theil der Schwefelsäure verjagt worden, weshalb die Thonerde, bei Behandlung mit Wasser, gröfstentheils ungelöst zurückbleibt.

Da es indessen oft wichtig ist, die Menge derselben zu bestimmen, so befeuchtet man, nach Verjagung der freien Schwefelsäure, die schwach geglühte Masse gleichmäfsig mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und läfst diese eine Stunde hindurch, oder länger, kalt darauf einwirken. Dann spült man das Ganze mit Wasser in ein Becherglas, giefst mehr Wasser hinzu, und läfst es längere Zeit damit warm digeriren. Was ungelöst zurückbleibt, besteht vorzüglich aus schwefelsaurer Kalkerde; sie wird abfiltrirt und ausgesüfst.

Um zu sehen, ob der Rückstand hinlänglich ausgesüfst ist, setzt man, wenn Thonerde in der zu untersuchenden Substanz enthalten war, zu einem Theile des zuletzt erhaltenen Aussüfsungswassers Ammoniak. Entsteht dadurch ein Niederschlag von Thonerde, so mufs man mit dem Aussüfsen so lange fortfahren, bis in dem Aussüfsungswasser durch Ammoniak nicht mehr die Gegenwart von Thonerde zu entdecken ist. Die geprüften Aussüfsungswasser dürfen nicht fortgeworfen werden, sondern müssen zu der filtrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit gesetzt werden.

Diese übersättigt man darauf mit Ammoniak, und filtrirt den entstandenen Niederschlag so schnell wie möglich ab, damit er nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird. Bei der grofsen Menge der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde ist es übrigens bei dem Ueberschusse von Ammoniak in der Flüssigkeit schwer, zu vermeiden, dafs sich nicht kohlensaure Kalkerde bilde. Der Niederschlag enthält die ganze Menge der Thonerde und

des Eisenoxyds; man bestimmt die Mengen beider, um sie mit denen zu vergleichen, die man bei der andern Analyse, wo man die Substanz mit kohlensaurem Kali zersetzte, erhalten hat. Hierbei ist indessen zu berücksichtigen, dafs noch fast immer im Niederschlage Kalkerde enthalten ist. Es ist daher nöthig, denselben in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die Thonerde und das Eisenoxyd noch einmal durch Ammoniak zu fällen.

Aus der von der Thonerde und dem Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde gefällt. Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Auflösung dunstet man bis zur Trocknifs ab, und glüht die trockene Masse; es bleibt das Alkali im sauren schwefelsauren Zustande zurück, welches noch mit kohlensaurem Ammoniak behandelt wird. Das Glühen der trockenen Masse ist bei dieser Analyse mit weniger Schwierigkeiten verbunden, da die Menge des schwefelsauren Ammoniaks hier gewöhnlich nicht so bedeutend ist, als wenn die kieselsäurehaltige Substanz durch kohlensaure oder salpetersaure Baryterde behandelt worden ist.

Die Methode, die kieselsäurehaltigen Substanzen durch Flufsspath aufzuschliefsen, ist anwendbarer, das Alkali aus denselben darzustellen, als die Quantität desselben zu bestimmen.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Fluorwasserstoffsäure. — Hat man eine Platinretorte, so kann man die kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zerlegen lassen, um das Alkali in ihnen zu bestimmen, durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen. Die Anwendung der Fluorwasserstoffsäure hat sehr viele Vorzüge vor der des Flufsspaths, da man dann, aufser der Kieselsäure, auch alle Bestandtheile der Substanz, selbst die Kalkerde, bestimmen kann. Es giebt diese Methode, die auch zuerst Berzelius vorgeschlagen hat, das genaueste Resultat, und

und zwar in weit kürzerer Zeit, als wenn die Substanz durch Flufsspath aufgeschlossen wird, da im letzteren Falle das Aussüfsen der grofsen Masse von schwefelsaurer Kalkerde sehr lange dauert. Man mufs sich indessen zu jeder Analyse eine recht concentrirte Fluorwasserstoffsäure frisch bereiten, weil diese Säure nicht aufbewahrt werden kann, und durch längeres Stehen bald von ihrer Stärke verliert.

Um die Fluorwasserstoffsäure zu bereiten, nimmt man gepulverten Flufsspath, der frei von metallischen Einmengungen, besonders frei von Kupferkies sein mufs; es wird dieser in dem unteren Theile der Retorte, deren oberer Theil abgenommen werden kann, mit so viel Schwefelsäure übergossen, dafs beim Umrühren mit einem Platinspaten ein dicker Brei entsteht. Man setzt darauf den oberen Theil der Retorte auf den unteren, und führt den Hals derselben in einen Platintiegel, in welchem etwas Wasser enthalten ist. Der Hals der Retorte mufs die Oberfläche des Wassers so berühren, dafs ein Theil des Halses über, ein anderer Theil desselben unter dem Wasserspiegel steht. Durch die schwache Hitze einer kleinen Weingeistlampe destillirt man die Säure über; man fährt hiermit so lange fort, bis die wäfsrige Säure im Platintiegel, nach Entfernung der Retorte, stark rauchend ist, denn nur eine rauchende Säure kann eine vollständige Zersetzung der zu untersuchenden kieselsäurehaltigen Substanz bewirken.

Mit dieser Säure übergiefst man nach und nach das gewogene sehr feine Pulver der Substanz; am besten geschieht dies in einer geräumigen Platinschale, denn die Einwirkung ist so heftig, dafs die Säure gewöhnlich in's Kochen kommt und ein Sprützen veranlafst, wodurch ein Verlust entstehen könnte, wenn die Zersetzung in einem sehr kleinen Platingefäfse würde bewirkt werden. Man rührt das Ganze mit einem Platinspaten oft um, und setzt dann behutsam Schwefelsäure hinzu; hierauf wird bei ei-

ner anfangs sehr geringen, aber nach und nach verstärkten Hitze Alles bis zur Trocknifs abgedampft. Im Anfange verflüchtigt sich Kieselfluorgas und Fluorwasserstoffgas; die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure geht erst bei erhöhter Hitze fort, wobei die Platinschale auf dem Boden schwach glühen mufs. Nach dem Erkalten wird die trockene Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure befeuchtet; wenn diese hinlängliche Zeit eingewirkt hat, setzt man Wasser hinzu, wodurch gewöhnlich Alles, bis auf einen geringen Rückstand von unzersetztem Steinpulver, aufgelöst wird. Dieses läuft beim Filtriren oft mit der Flüssigkeit durch's Filtrum; wenn diese indessen vorher erwärmt wird, läfst sie sich besser filtriren. Oft ist indessen ein wiederholtes Filtriren nöthig, um das Steinpulver vollständig von der Flüssigkeit zu trennen. Man trocknet und glüht dasselbe, bestimmt sein Gewicht, und zieht es von dem der zur Analyse angewandten Substanz ab. — Man kann auch dieses unzersetzte Steinpulver von neuem mit Fluorwasserstoffsäure behandeln, um es vollständig aufzulösen; dann braucht man dasselbe nicht zu filtriren, sondern nur sorgfältig die klare Flüssigkeit von demselben abzugiefsen.

Die filtrirte schwefelsaure und chlorwasserstoffsaure Auflösung enthält nun alle Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz, die Kieselsäure ausgenommen. Die Analyse derselben geschieht so, wie es im Vorhergehenden oft aus einander gesetzt worden ist. Wenn Kalkerde sich in der Substanz befindet, so kann auch diese vollständig bestimmt werden; da indessen die schwefelsaure Kalkerde in Wasser schwer auflöslich ist, so mufs der unlösliche Rückstand so lange mit Wasser ausgesüfst werden, bis alle schwefelsaure Kalkerde vollständig aufgelöst worden ist. — Das Alkali kann nach dieser Methode sehr gut und sehr genau bestimmt werden, da in allen Fällen die Menge des schwefelsauren Ammoniaks, die

vom schwefelsauren feuerbeständigen Alkali verjagt werden mufs, nur sehr gering sein kann.

Laurent hat die Methode, die kieselsäurehaltigen Substanzen vermittelst Fluorwasserstoffsäure zu zerlegen, auf die Weise verändert, dafs er das Mineralpulver mit Wasser anrührt, und in dieses die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure leitet. Diese Veränderung scheint indessen in den meisten Fällen keine Verbesserung der älteren Methode zu sein, da bisweilen sich leicht etwas von dem unzersetzten Pulver des Minerals innerhalb des Retortenhalses ansetzen könnte.

Es werden nicht alle kieselsäurehaltigen Substanzen durch Fluorwasserstoffsäure vollständig zerlegt. Man kann jedoch die unvollständige Zerlegung gleich daran bemerken, dafs beim Uebergiefsen der Substanz mit der rauchenden Säure keine starke Einwirkung und keine sehr starke Hitze entsteht. Von den Substanzen, die der Zersetzung durch kohlensaures Alkali widerstehen, hat man Ursache zu glauben, dafs sie auch der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure widerstehen. Will man in solchen Substanzen den Gehalt an feuerbeständigem Alkali bestimmen, so geschieht dies am besten durch Zerlegung mit kohlensaurer Baryterde, auf eine Weise, welche weiter unten beschrieben werden wird.

Um sich zu diesen Analysen Fluorwasserstoffsäure zu bereiten, darf man sich keiner Retorte von Blei bedienen, da dann nicht vermieden werden kann, dafs die gebildete Säure etwas Bleioxyd aufgelöst enthält. Der untere Theil der Retorte könnte indessen aus Blei bestehen, wenn nur der obere mit dem Halse von Platin ist.

Da die Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Fluorwasserstoffsäure so viele Vorzüge vor andern Methoden hat, so ist es in vielen Fällen rathsam, wenn man sehr genaue Resultate erhalten will, kie-

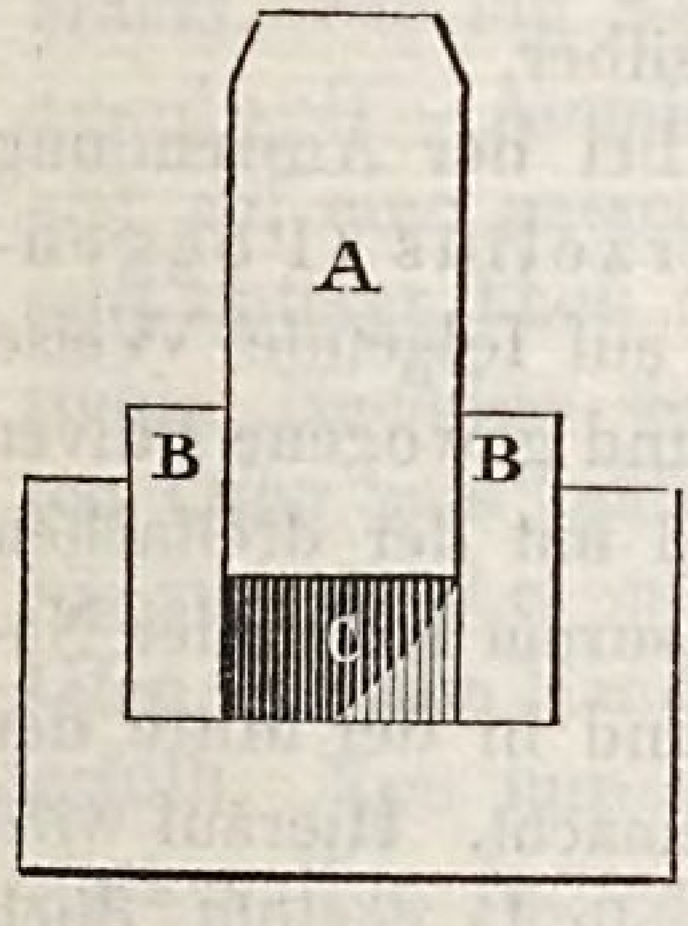
selsäurehaltige Verbindungen, wenn dieselben auch keine feuerbeständige Alkalien als Bestandtheile enthalten, und welche der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widerstehen, auf die beschriebene Weise durch Fluorwasserstoffsäure zu zersetzen, wenn man im Besitz einer Platinretorte ist. Es ist aber dann wohl gut, eine neue Menge der kieselsäurehaltigen Verbindung vermittelst kohlensauren Alkali's zu zerlegen, um unmittelbar, und nicht durch den Verlust, die Menge der Kieselsäure zu erhalten.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Kali- oder Natronhydrats, oder durch kohlensaure Baryterde bei Weifsglühhitze. — Es mufs nun noch von der Analyse der kieselsäurehaltigen Substanzen geredet werden, die der Einwirkung des kohlensauren Alkali's widerstehen. Von den Verbindungen, die in der Natur vorkommen, gehören nur wenige hierher. Es zeichnen sich diese Substanzen durch eine sehr grofse Härte aus, weshalb schon bei dem Reiben derselben in einem Achatmörser dadurch Schwierigkeiten entstehen, dafs dabei viel von der Masse des Mörsers abgerieben wird, wovon die Menge schwer anzugeben ist. Da indessen fast alle diese Substanzen durch wäfsrige Fluorwasserstoffsäure nicht zersetzt zu werden scheinen, so kann man sich einer verdünnten, nicht rauchenden Fluorwasserstoffsäure bedienen, um die abgeriebene Achatmasse, die man für reine Kieselsäure annehmen kann, in derselben aufzulösen; es bleibt dann die zu untersuchende Substanz rein zurück. Man übergiefst das geriebene trockene Pulver in einer Platinschale mit der Säure, rührt es mit einem Platinspaten um, und giefst die Flüssigkeit, wenn sich das Pulver gesetzt hat, ab. Hierauf wäscht man es mit Wasser, und fährt damit so lange fort, bis es blaues Lackmuspapier nicht mehr verändert. Das ausgezogene Pulver wird dann getrocknet.

Man kann sich aber auch zum Zerkleinern dieser

sehr harten Substanzen eines Stahlmörsers bedienen, welchen Abich (Poggendorff's Annalen, Bd. XXIII. S. 309.) zuerst beschrieben hat. — Sämmtliche Theile dieses Mörsers sind aus dem feinsten englischen Stahl geschmiedet, auf das Feinste polirt und genau an einander gepafst.

Der Stempel *A* ist so in den Ring *B* gefügt, dafs er sich leicht auf und nieder bewegen läfst. Der etwas conische Ring steht in demselben Verhältnisse zum Mörser. Die zu zerkleinernden Stücke werden an den Ort *C* gelegt, und der Stempel durch den leichten Schlag eines hölzernen Hammers heruntergetrieben. Man hebt ihn alsdann ein wenig, und wiederholt den Schlag. Durch Fortsetzung dieses Verfahrens, wobei es gut ist, bisweilen an die Seiten des Mörsers zu klopfen, erhält die zertrümmerte harte Substanz Gelegenheit sich über die ganze untere Fläche des Mörsers zu verbreiten, und während der auf- und niedersteigende Ring jedem Verlust vorbeugt, wird das Pulver allmählig zum höchsten Grade der Feinheit gebracht.



Das so erhaltene Pulver wird nun zur Reinigung von dem während der Operation abgeriebenen Stahl, welcher jedoch im Durchschnitt niemals mehr als ein halbes bis ein Procent beträgt, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt.

Zur Zersetzung dieser Substanzen bedient man gewöhnlich sich des Kalihydrats, dessen Anwendung indessen sehr viele Schwierigkeiten hat. Gewöhnlich wendet man nicht trocknes Kalihydrat an, sondern übergiefst das fein geschlämmte Pulver in einem grofsen Silbertiegel mit einer concentrirten Auflösung von Kali, deren Gehalt an Kalihydrat man kennt, und dampft, unter beständigem

Umrühren mit einem Silberspaten, das Ganze bis zur Trocknifs ab, worauf man die eingetrocknete Masse glüht. Dies kann nur in einem Silbertiegel geschehen, weil ein Platintiegel zu stark vom Kalihydrat angegriffen wird. Während des Glühens sprützt die Masse, weshalb im Anfange nur eine geringe Hitze, die nach und nach verstärkt wird, gegeben werden mufs. Wenn das Kochen aufgehört hat, glüht man die Masse so stark, wie es der Silbertiegel nur ertragen kann. Es ist ferner sehr beschwerlich, nach dem Glühen die Masse aus dem Tiegel zu bringen; wendet man dabei gleich Chlorwasserstoffsäure an, so enthält nachher die ausgeschiedene Kieselsäure kleine Quantitäten von Chlorsilber.

Diese grofsen Nachtheile, die bei der Anwendung des Kalihydrats statt finden, hat Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. S. 132.) auf folgende Weise glücklich vermieden. Das geglühte und gewogene Pulver der zu untersuchenden Substanz wird mit der dreifachen Menge seines Gewichtes an kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel gemengt, und in der Mitte der gemengten Masse eine Vertiefung gemacht. Hierauf wird der Tiegel eine Viertelstunde lang gelinde geglüht, doch darf die Masse nicht zum Schmelzen kommen. Man läfst ihn dann erkalten, und legt in die Vertiefung etwas mehr als einen Theil Kalihydrat oder Natronhydrat. Hierauf wird der Tiegel wiederum langsam erhitzt; es zieht sich dann das Alkalihydrat allmählig in die poröse Salzmasse ein, ohne dabei zu sprützen, was sonst geschieht, indem es sein Wasser verliert. Man verstärkt dann die Hitze so, dafs der Tiegel weifs glüht. Der Platintiegel wird dadurch nicht angegriffen. Die geglühte Masse behandelt man nun so, als wenn sie mit kohlensaurem Kali zersetzt worden wäre.

Statt des Kali- oder Natronhydrats kann man sich auch, nach Abich (Poggendorff's Annal., Bd. XXIII.

S. 310.), der kohlensauren Baryterde bedienen, wenn man dieselbe, mit dem Steinpulver gemengt, einer so starken Hitze aussetzt, dafs dieselbe zum Schmelzen gebracht wird. Das Steinpulver wird mit dem vierfachen Gewichte kohlensauren Baryts in einem Platintiegel von beinahe zwei Zoll Höhe wohl unter einander gemengt, und erst so lange über einer Weingeistlampe geglüht, bis die schwach zusammengesinterte Masse anfängt Spalten zu zeigen. Alsdann wird der Tiegel, fest verschlossen und mit Platindraht umwickelt, in einen starken hessischen Tiegel von etwa 4 Zoll Höhe gestellt, und dieser, mit einem genau schliefsenden Deckel versehen, in einen Schmelzofen gebracht, wie ihn Sefström zuerst construirt hat (Poggendorff's Annalen, Bd. XV. S. 612.). Man stellt ihn erst auf eine passende Unterlage in solcher Höhe, dafs sein unterer Theil gerade in dem Brennpunkt des Ofens steht. Nachdem der Tiegel in dem schon vorher erhitzten Ofen zum mäfsigen Glühen gekommen ist, wird er bis zum Deckel mit Kohlen umgeben, und alsdann der Ofen bis zum Rande mit Coaks von passender Gröfse angefüllt. Von nun an wird vermittelst des Blasebalges ein starker Zug fortwährend unterhalten. Sobald nun die sich schnell verzehrenden Coaks bis zum Deckel des Tiegels herunter gebrannt sind, wird der Ofen von Neuem gefüllt. Die nöthige Vorsicht, den hessischen Tiegel in einer Eisenschmelzhitze vor dem Zerschmelzen, und den eingeschlossenen Platintiegel vor dem Verderben zu schützen, mufs die Erfahrung kennen lehren. Der Zeitpunkt, wenn der hessische Tiegel weich zu werden anfängt, hängt natürlich von der Construction des Ofens, so wie von der Beschaffenheit der Feuerung ab, und mufs durch Beobachtung ausgemittelt werden.

Es sind besonders drei Punkte, deren Beobachtung einen günstigen Erfolg sichert. Erstens mufs der hessische Tiegel mit dem Deckel genau an einander passen;

zweitens mufs man ein allzu starkes Blasen vermeiden, und drittens mufs nicht länger als eine Viertelstunde das Schmelzen unterhalten werden.

Noch ehe die letzten Kohlen vollständig niedergebrannt sind, mufs, um das Anhängen der Schlacke und der Unterlage zu vermeiden, der Tiegel herausgenommen und zur allmähligen Erkaltung in Sand gestellt werden. — Deckel und Tiegel sind alsdann so fest an einander geschmolzen, dafs sie ein vollkommen geschlossenes Gehäuse bilden, welches, zertrümmert, den Platintiegel ungestört und unversehrt enthält.

Ist der Procefs gut von Statten gegangen, so zeigt sich die Masse vollkommen geschmolzen und von krystallinischer, mit glänzenden Schüppchen bedeckter Oberfläche. Sie läfst sich leicht vom Tiegel losmachen. Man behandelt sie mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ganz auf die Weise, wie es schon S. 441. gezeigt worden ist. Die Auflösung in Säure erfolgt ganz ohne Gasentwickelung, weil die kohlensaure Baryterde durch die starke Hitze ihre Kohlensäure verloren hat.

Auf diese Weise können auch Substanzen, welche keine Kieselsäure enthalten, durch kohlensaure Baryterde zersetzt werden, welche sonst der Einwirkung der stärksten Reagentien widerstehen, wie Spinell, Pleonast, Gahnit und Chromeisenstein.

Die kohlensaure Baryterde ist bei diesen Versuchen dem kohlensauren Kali und Natron vorzuziehen, weil diese nicht so vollständig die erwähnten Substanzen zersetzen.

Untersuchung der bei Analysen kieselsäurehaltiger Verbindungen erhaltenen Kieselsäure. — Wenn man nach einer der oben erwähnten Methoden die Kieselsäure gewonnen hat, so mufs man nie versäumen, zu prüfen, ob sie auch wirklich rein sei. Dies mufs besonders nicht vernachlässigt werden bei den Analysen der Substanzen, die sich durch kohlensaures

Kali nicht gut zersetzen lassen. Die Probe nun, die man zu dem Endzwecke bei jeder erhaltenen Menge von Kieselsäure, und vorzüglich bei kleinen Quantitäten, die man durch Auflösen der andern Bestandtheile in Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden hat, anzuwenden pflegt, besteht darin, dafs man eine kleine Menge der Kieselsäure mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt. Erhält man ein klares farbloses Glas, so ist die erhaltene Kieselsäure entweder ganz rein, oder enthält wenigstens eine nicht sehr grofse Menge von andern Stoffen.

Bei den Analysen solcher kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch kohlensaures Kali leicht zerlegen lassen, kann man sich in vielen Fällen mit dieser Probe begnügen, da die erhaltene Kieselsäure dann fast immer rein ist. Wenn sich aber die Substanz schwer und nur durch Kalihydrat zerlegen läfst, so mufs die erhaltene Kieselsäure weit sorgfältiger geprüft werden. Es kann in diesem Falle oft noch eine bedeutende Menge von Thonerde in der Kieselsäure enthalten sein, deren Gegenwart sich aber auf diese Weise nicht ausmitteln läfst; denn es kann die Menge der Thonerde ziemlich beträchtlich sein, ohne dafs dadurch beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure mit Soda das Glas unklar wird. Der Gehalt der Thonerde in der Kieselsäure kann oft 12 bis 15 Procent betragen, und dennoch kann eine so unreine Kieselsäure, mit Soda zusammengeschmolzen, ein klares Glas geben. Man mufs dann nie unterlassen, einen Theil der erhaltenen Kieselsäure mit einer bedeutenden Menge kohlensauren Kali's zusammenzuschmelzen, die geschmolzene Masse mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, und die Flüssigkeit bis zur Trocknifs abzudampfen; die trokkene Masse wird dann mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und hierauf mit Wasser behandelt. Die von der ungelösten Kieselsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit übersättigt man nun mit Ammoniak. Bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar, so kann man die Kiesel-

säure für rein annehmen; entsteht indessen ein Niederschlag, so kann dieser nur von einer fremden Substanz herrühren, die mit der Kieselsäure verbunden war. In den meisten Fällen ist dies Thonerde, denn vorzüglich diejenigen kieselsäurehaltigen Substanzen lassen sich oft durch kohlensaures Kali, und selbst durch Kalihydrat nicht vollkommen zersetzen, welche eine zu grofse Menge von Thonerde enthalten.

Die Kieselsäure, welche aus Verbindungen abgeschieden ist, die durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden sind, mufs ganz besonders noch auf ihre Reinheit untersucht werden. Wenn die Zersetzung der Verbindung nicht ganz vollständig gewesen ist, oder wenn dieselbe mit kleinen Antheilen anderer kieselsaurer Verbindungen innig gemengt war, und diese nur unvollkommen, nach der S. 427. angeführten Methode, vermittelst Schlämmen getrennt worden sind, so findet sich die ganze Menge davon in der abgeschiedenen Kieselsäure, welche indessen sich davon sehr gut durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron trennen läfst. Man übergiefst die Kieselsäure, nachdem sie geglüht und gewogen worden ist, mit einer Auflösung des kohlensauren Alkali's, und kocht sie damit. Es geschieht dies am besten in einer Platinschale. Nach dem Kochen läfst man die Flüssigkeit erkalten. Hat sich die ganze Menge der Kieselsäure aufgelöst, so war sie vollkommen rein. Ist dies indessen nicht der Fall, so läfst man die kleinen Mengen der ungelösten Substanz sich gut absetzen, giefst die klare Auflösung ab, und kocht das Ungelöste mit einer neuen Menge von einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron, bis dafs nichts mehr davon aufgelöst wird. Man filtrirt alsdann das Unaufgelöste, süfst es aus, bestimmt das Gewicht davon, und zieht es von dem der Kieselsäure ab. — Man nimmt zu diesem Versuche ein solches Uebermaafs von kohlensaurem

Alkali, dafs nach dem Erkalten die Auflösung der Kieselsäure nicht gelatinirt.

Die Kieselsäure, die aus Verbindungen ausgeschieden worden ist, welche nur durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt werden können, kann auf diese Weise auch geprüft werden, wenn die Verbindung sich schwer durch das kohlensaure Alkali zersetzen liefs. Ein Gehalt von Thonerde indessen kann darin nicht auf diese Weise, sondern nur auf die oben angeführte gefunden werden, da die Thonerde durch Kochen mit einer concentrirten Auflösung von feuerbeständigem kohlensauren Alkali aufgelöst werden kann.

Durch die Methoden, welche im Vorhergehenden angegeben sind, läfst sich die Trennung der Kieselsäure von den meisten Basen leicht bewerkstelligen. Es ist schon im ersten Theile dieses Werkes angeführt worden, dafs in den meisten in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen die Kieselsäure fast immer mit denselben Basen verbunden ist. Diese Basen sind Thonerde, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul, gröfsere oder geringere Mengen von Manganoxydul und ein Alkali. Da sie sämmtlich in Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind, so sind sie immer in der chlorwasserstoffsauren Auflösung, die von der Kieselsäure abfiltrirt wird, enthalten. Löst sich die Base in künstlich dargestellten kieselsauren Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure nicht auf, wie Silberoxyd, oder auch Bleioxyd, so bedient man sich, wie dies schon früher bemerkt worden ist, statt der Chlorwasserstoffsäure, der Salpetersäure. Nur bei der quantitativen Trennung der Kieselsäure von einigen wenigen Basen und Säuren, welche in einigen in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen enthalten sind, sind besondere Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, von denen hier noch geredet werden soll.

Bestimmung des Wassers in kieselsauren

Verbindungen. — Viele von den in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen enthalten Wasser. Fast alle kieselsauren Verbindungen, die Wasser enthalten, lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen. Man bestimmt die Menge des Wassers in den meisten Fällen durch den Gewichtsverlust, den eine gewogene Menge der Verbindung beim Glühen in einem kleinen Platintiegel erleidet. Durch das Glühen verliert indessen die kieselsäurehaltige Verbindung in sehr vielen Fällen die Eigenschaft, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt zu werden; es mufs daher die weitere Analyse mit einer andern Menge der Substanz angestellt werden. Besitzt man jedoch eine so geringe Menge der Substanz, etwa ein bis zwei Grammen, dafs damit nur eine einzige Untersuchung zur Bestimmung aller Bestandtheile angestellt werden kann, so mufs die Verbindung, nach der Bestimmung des Wassers, mit kohlensaurem Kali, oder durch Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden.

Trennung der Phosphorsäure in kieselsauren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Phosphorsäure, und läfst sie sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, so ist die ganze Menge der Phosphorsäure in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit den Basen enthalten, welche mit der Kieselsäure und Phosphorsäure verbunden waren. Man trennt diese von der Phosphorsäure nach Methoden, die im vorhergehenden Abschnitte angegeben sind. Besser ist es indessen, die kieselsäurehaltige Substanz gleich mit drei bis vier Theilen kohlensauren Kali's oder Natrons in einem Platintiegel zu vermischen und damit zu glühen. Wird die kieselsäurehaltige Substanz durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt, so mufs man das geschlämmte Pulver in jedem Falle auf diese Weise behandeln. Die geglühte Masse wird mit Wasser übergossen; man filtrirt das Ungelöste ab, und süfst es mit Wasser aus. In der Auflösung befindet sich dann die Phosphorsäure, an Kali

oder Natron gebunden; auch ist das überschüssig zugesetzte kohlensaure Kali noch darin enthalten. Das Ungelöste besteht aus Kieselsäure und den Basen, die in der zur Untersuchung angewandten Substanz enthalten waren; es hat sich jedoch noch eine kleine Menge vom kieselsauren Kali mit aufgelöst. Man setzt daher zu der Auflösung etwas kohlensaures Ammoniak, und läfst sie etwas abdunsten, wobei sich Flocken von Kieselsäure abscheiden; diese werden abfiltrirt und nach dem Aussüfsen zu der durch Wasser nicht gelösten Masse hinzugefügt. Der ganze Rückstand wird nun mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, wodurch er leicht zerlegt wird. Die Kieselsäure scheidet sich gallertartig aus; um aber die ganze Menge derselben zu erhalten, dampft man in einer Platinschale oder Porcellanschale die Auflösung zur vollkommnen Trocknifs ab, wodurch die Kieselsäure unlöslich wird. Die trockene Masse befeuchtet man gleichmäfsig mit Chlorwasserstoffsäure, und übergiefst sie nach einiger Zeit mit Wasser. Die ungelöste Kieselsäure wird abfiltrirt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Menge der Basen bestimmt. — Hierbei ist es am besten, die vom Wasser ungelöste Masse auf einem möglichst kleinen Filtrum zu filtriren, und sie nach dem Aussüfsen mit dem Filtrum mit Chlorwasserstoffsäure zu übergiefsen, da es schwer ist, sie nach dem Trocknen vollständig und ohne Verlust von demselben loszubringen. Die erhaltene Kieselsäure wird freilich dann beim Glühen schwarz von ausgeschiedener Kohle, doch gelingt es, die weifse Farbe derselben herzustellen, wenn das Glühen beim Zutritt der Luft etwas lange fortgesetzt wird.

Es ist nun in diesem Falle nöthig, noch die Menge der Phosphorsäure zu bestimmen. Die von dem Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Dies mufs vorsichtig geschehen, damit durch zu heftiges Brausen kein Verlust verursacht wird; auch hat man einen zu grofsen Ueberschufs von Chlorwasser-

stoffsäure zu vermeiden. Es geschieht das Sättigen am besten in einer flachen Schale von Platin oder Porcellan. Hierauf läfst man die saure Flüssigkeit 24 Stunden hindurch ruhig, blofs mit Löschpapier bedeckt, stehen, wodurch die freie Kohlensäure in der Flüssigkeit entweicht. Zur Sicherheit kann man sie nachher noch erhitzen, oder längere Zeit kochen lassen. Wenn dies geschehen ist, giefst man sie in eine Flasche, die mit einem Korke luftdicht verschlossen werden kann, übersättigt sie in derselben mit Ammoniak, und setzt eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu; hierauf verkorkt man die Flasche. Die Phosphorsäure wird auf diese Weise als phosphorsaure Kalkerde gefällt. Man läfst die Flasche so lange ruhig stehen, bis der Niederschlag sich gut gesetzt hat; dann wird die über demselben stehende Flüssigkeit schnell filtrirt. Hierauf bringt man den Niederschlag auf das Filtrum und süfst ihn schnell aus. Da bei der Fällung der phosphorsauren Kalkerde die atmosphärische Luft abgehalten worden ist, so kann sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt sein. Wenn sie völlig getrocknet ist, glüht man sie und bestimmt das Gewicht derselben; hierauf zersetzt man sie durch Schwefelsäure, und fügt noch Spiritus hinzu. Aus dem Gewichte der gebildeten schwefelsauren Kalkerde erfährt man dann den Gehalt an trockner Phosphorsäure.

Enthält eine zu untersuchende Substanz Phosphorsäure, sehr viel Thonerde und nur wenig Kieselsäure, so mufs man noch vor dem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali so viel Kieselsäure hinzusetzen, dafs ungefähr $1\frac{1}{2}$ Theile Kieselsäure mit 2 Theilen phosphorsaurer Thonerde in der geglühten Masse enthalten sind. Die hinzuzusetzende Kieselsäure mufs vorher in einem bedeckten Platintiegel geglüht, und nach dem Erkalten sehr genau gewogen werden. Es wird das Gewicht derselben nachher von dem der ganzen Menge Kieselsäure abgezogen, welche man durch die Analyse erhält.

Trennung der Schwefelsäure und des Schwefels in kieselsauren Verbindungen. — Wenn Schwefelsäure in der zu untersuchenden kieselsäurehaltigen Verbindung enthalten ist, und diese sich im gepulverten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läfst, so befindet sich die ganze Menge der Schwefelsäure in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit. Man schlägt sie durch eine Auflösung von Chlorbaryum nieder, und bestimmt auf die gewöhnliche Weise aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der Schwefelsäure. Aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man zuerst durch Schwefelsäure die überschüssig hinzugesetzte Baryterde, und bestimmt dann die Basen, welche in der Verbindung zugegen sind.

Läfst sich die kieselsäurehaltige Substanz, in der sich Schwefelsäure befindet, durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, so wird sie im geschlämmten Zustande mit kohlensaurem Kali oder Natron geglüht. Die geglühte Masse behandelt man dann mit Wasser, wodurch das entstandene schwefelsaure Alkali und das überschüssige kohlensaure Alkali aufgelöst wird. Die Auflösung macht man hierauf durch Chlorwasserstoffsäure vorsichtig sauer, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Die ungelöst zurückgebliebene Masse wird durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Man hat hierbei überhaupt die Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, die bei der Analyse solcher kieselsäurehaltigen Substanzen, welche Phosphorsäure enthalten, befolgt werden müssen, und die so eben angegeben worden sind.

Enthält eine zu untersuchende kieselsäurehaltige Substanz Schwefel, verbunden mit einem Metalle zu Schwefelmetall, und läfst sie sich durch Säuren zersetzen, so ist es am besten, die Verbindung fein zu pulvern und mit rauchender Salpetersäure auf die Weise zu behandeln, wie es S. 347. angeführt wurde; es wird hierdurch aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Man filtrirt

die Kieselsäure zuerst ab, und verfährt dann auf die Weise, wie es so eben angegeben ist. C. G. Gmelin bediente sich dieser Methode bei der Analyse des Helvins (Poggendorff's Annalen, Bd. III. S. 58.).

Statt der Behandlung mit rauchender Salpetersäure kann auch die gepulverte kieselsäurehaltige Substanz mit einer Mengung von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali innig gemengt und geschmolzen werden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht, und auf die Weise behandelt, wie es S. 460. bei der Bestimmung der Phosphorsäure in kieselsäurehaltigen Verbindungen angeführt worden ist. Die von der ungelösten Verbindung der Kieselsäure mit den Basen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und die Schwefelsäure, vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum, als schwefelsaure Baryterde gefällt. Mit dem Ungelösten verfährt man, wie oben angeführt worden. — Diese Methode ist besonders anzuwenden, wenn die kieselsäurehaltige Substanz schwer oder gar nicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden kann.

Enthält eine kieselsäurehaltige Verbindung, die sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läfst, Schwefelsäure und ein Schwefelmetall, so wird ein bestimmter Theil der Verbindung mit rauchender Salpetersäure behandelt, und die Menge der in der Verbindung enthaltenen Schwefelsäure, und der, die durch Oxydation des Schwefelmetalls entstanden ist, nach Abscheidung der Kieselsäure, vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum bestimmt. Ein anderer gewogener Theil der Verbindung wird darauf in gepulvertem Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wodurch gewöhnlich das Schwefelmetall, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, zersetzt wird. Nach Abscheidung der Kieselsäure fällt man in der davon getrennten Flüssigkeit die Schwefelsäure, und zieht die Menge derselben von der ab, welche bei der andern Analyse vermittelst Salpetersäure erhalten wurde, wodurch sich die

Men-

Menge der Schwefelsäure ergiebt, die durch Oxydation des Schwefelmetalls entstanden ist. — Es ist hierbei die Vorsicht zu beobachten, bei der Zersetzung der Verbindung vermittelst Chlorwasserstoffsäure so viel wie möglich den Zutritt der Luft abzuhalten, nach der Zersetzung die ausgeschiedene Kieselsäure bald zu filtriren, und die Schwefelsäure bald zu fällen.

Trennung des Chromoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Chromoxyd, und läfst sie sich durch Chlorwasserstoffsäure leicht zerlegen, so ist die Analyse derselben nicht mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft. Das Chromoxyd befindet sich dann neben den andern Basen in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit, und wird von diesen nach Methoden getrennt, die im Vorhergehenden schon angegeben sind.

Läfst sich indessen die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, so wird sie auf die gewöhnliche Weise im Platintiegel mit kohlensaurem Kali geglüht. Die geglühte Masse übersättigt man in einem Glase mit Chlorwasserstoffsäure auf die bekannte Weise, und erhitzt darauf das Ganze; die während des Glühens gebildete Chromsäure wird dann zu Chromoxyd reducirt. Um die Reduction zu beschleunigen, ist es gut, zur Chlorwasserstoffsäure etwas Alkohol hinzuzufügen. Die auf die gewöhnliche Weise abgeschiedene Kieselsäure ist indessen dann, nach Trolle-Wachtmeister (*Vetenskaps Academiens Handlingar*, 1825, *pag.* 217.), nicht weifs, sondern durch Chrom dunkelbraun gefärbt. Um die Kieselsäure ganz rein zu erhalten, mufs man sie noch einmal mit kohlensaurem Alkali im Platintiegel auf dieselbe Weise wie die kieselsaure Verbindung glühen, die geglühte Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandeln, das Ganze darauf bis zur Trocknifs abdampfen, und die trockene Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchten; nach der Behandlung mit Wasser bleibt dann

reine Kieselsäure zurück. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, die Chromoxyd enthält, wird mit der früher erhaltenen vermischt. Bei der ferneren Analyse wird das Chromoxyd mit Eisenoxyd, oder auch mit Thonerde gemeinschaftlich gefällt; hiervon trennt man es dann auf die Weise, wie es S. 293. und 296. angegeben ist.

Trennung der Vanadinsäure von der Kieselsäure. — Die Kieselsäure hängt hartnäckiger als andere Substanzen der Vanadinsäure an. In Verbindung mit letzterer ist sie in Säuren und Alkalien löslich, und wenn man sie einmal durch Einwirkung letzterer abgeschieden hat, so befindet sie sich beim Auswaschen in demselben Zustande der Löslichkeit, wie die aus Fluorkiesel durch Wasser ausgefällte Kieselsäure.

Es giebt keine andere Methode, die Kieselsäure von der Vanadinsäure vollständig abzuscheiden, als die, dafs man die Verbindung der Kieselsäure mit Vanadinsäure mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst, und dann Fluorwasserstoffsäure hinzusetzt, diese alsdann mit der Kieselsäure abdunstet, und bei verstärkter Hitze darauf die Schwefelsäure abtreibt, worauf die Vanadinsäure rein zurückbleibt.

Trennung der Vanadinsäure und der Phosphorsäure von der Kieselsäure. — Die Vanadinsäure bildet mit der Phosphorsäure und der Kieselsäure Doppelverbindungen, welche krystallisiren, im Wasser löslich sind, und die auf die Weise quantitativ analysirt werden können, dafs man zuerst durch geringes Erhitzen das Krystallisationswasser bestimmt, dann das Salz mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt, wobei die Kieselsäure zurückbleibt, deren Menge man bestimmt, darauf den Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak abdunstet, und das vanadinsaure Ammoniak vom phosphorsauren auf die Weise trennt, wie es S. 400. angegeben worden ist.

Trennung der Titansäure in kieselsauren

Verbindungen. — Mit vielen Schwierigkeiten ist die Trennung der Kieselsäure von der Titansäure verbunden. Ist die Verbindung, welche beide Substanzen enthält, von der Art, dafs sie durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden kann, so wird sie damit im fein gepulverten, oder, wenn es nöthig ist, im geschlämmten Zustande digerirt. Die Digestion mufs aber in der Kälte geschehen, oder nur durch eine so gelinde Wärme unterstützt werden, dafs dadurch die in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöste Titansäure nicht ausgeschieden wird; denn wenn diese sich einmal ausgeschieden hat, löst sie sich nicht in einem Uebermaafse der Chlorwasserstoffsäure wieder auf. Wenn dann die Verbindung vollständig aufgeschlossen ist, wird die unaufgelöste Kieselsäure abfiltrirt und ihrer Menge nach bestimmt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Titansäure durch Ammoniak. Die kleine Quantität von Kieselsäure, welche gemeinschaftlich mit der Titansäure durch die Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, kann hierbei nur schwierig bestimmt werden; sie ist indessen gering und kann nur weniger als 1 Procent betragen. — Bei dieser Trennung mufs die Vorsicht beobachtet werden, dafs man die Kieselsäure nur mit kaltem, und nicht mit warmem Wasser aussüfst; vorzüglich aber mufs man darauf sehen, dafs bei der Digestion der zu untersuchenden Substanz mit Chlorwasserstoffsäure die Wärme möglichst gering bleibt, weil sonst dadurch etwas Titansäure in einem Zustande, in welchem sie in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich ist, sich fällen könnte.

Schwieriger ist die Trennung der Kieselsäure von der Titansäure in Verbindungen, die durch Säuren nicht angegriffen werden. Man bedient sich folgender Methode hierzu: Man schmilzt die fein geschlämmte Verbindung in einem Platintiegel mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron auf die Weise zusammen, wie es oben gezeigt worden ist. Die geschmolzene Masse wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen; man setzt nach-

her diese Säure im Ueberschusse hinzu, und verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser. Die geschmolzene Substanz löst sich dann auf. Man darf die Einwirkung der Säure auf die geschmolzene Masse nicht durch Wärme unterstützen. Es bleiben noch Flocken von Kieselsäure ungelöst zurück; die gröſsere oder geringere Menge derselben hängt von der gröſseren oder geringeren Menge des kohlensauren Alkali's, womit die Verbindung zusammen geschmolzen worden ist, und der gröſseren oder geringeren Verdünnung der hinzugefügten Säure ab. Die Titansäure wird völlig aufgelöst. Man filtrirt die ungelöst gebliebene Kieselsäure ab, und süſst sie mit kaltem Wasser aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, wodurch die Titansäure gemeinschaftlich mit der Kieselsäure gefällt wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgesüſst. Hierauf läſst man ihn vollkommen trocknen, was jedoch nur an der Luft, und nicht an einer warmen Stelle geschehen darf. Nach dem Trocknen digerirt man den Niederschlag mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte; hierdurch wird die Titansäure aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Sobald die Auflösung der Titansäure erfolgt ist, wird die Kieselsäure abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgesüſst. Man darf die saure Auflösung der Titansäure nicht lange über der ungelösten Kieselsäure stehen lassen, weil nach längerer Zeit sich etwas Titansäure daraus ausscheiden könnte. Man fällt dann aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Titansäure durch Ammoniak; die gefällte Titansäure wird getrocknet, geglüht und darauf dem Gewichte nach bestimmt. — Die Flüssigkeit, welche von dem Niederschlage abfiltrirt worden ist, der aus Kieselsäure und Titansäure bestand, enthält noch eine geringe Menge Kieselsäure, so wie alle die Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz, die sich durch Ammoniak nicht fällen lassen. Um die Kieselsäure aus derselben zu gewinnen, übersättigt man sie

mit Chlorwasserstoffsäure, und verdampft sie bis zur Trocknifs.

Sind indessen in der zu untersuchenden Verbindung zugleich noch Bestandtheile enthalten, die mit der Titansäure durch Ammoniak gefällt werden, wie z. B. Eisenoxyd u. s. w., so wird die Untersuchung noch schwieriger. Es lösen sich diese Substanzen mit der Titansäure in der Chlorwasserstoffsäure auf; sie werden in der Auflösung von dieser auf die Weise getrennt, wie es S. 251. gezeigt worden ist.

Hat man bei dieser Untersuchung die Kieselsäure gemeinschaftlich mit der Titansäure vermittelst Ammoniak gefällt, und enthält die Substanz Kalkerde, so mufs jener Niederschlag möglichst schnell beim Ausschlufs der Luft filtrirt werden. In der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Kalkerde durch die Auflösung eines oxalsauren Salzes.

Es ist nothwendig, die ausgeschiedene Kieselsäure zu prüfen, ob sie rein von Titansäure sei. Dies kann schon vermittelst des Löthrohrs geschehen, wenn man die erhaltene Kieselsäure mit Phosphorsalz auf Kohle lange in der innern Flamme behandelt. Es zeigt sich dann ein Gehalt von Titansäure dadurch, dafs nach dem vollständigen Erkalten die Perle etwas bläulich oder violett wird.

Trennung des Zinnoxyds in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Es findet sich häufig, dafs kieselsäurehaltige Verbindungen kleine Quantitäten von Zinnoxyd enthalten. Wenn diese Substanzen sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht zerlegen lassen, und deshalb durch Behandlung mit kohlensaurem Alkali zersetzt werden müssen, so trifft es sich manchmal, dafs bei der ausgeschiedenen Kieselsäure kleine Mengen von Zinnoxyd zurückbleiben. Zuweilen ist dann das Zinnoxyd noch mit einer Erde, namentlich mit Beryllerde, verbunden, wenn diese einen Bestandtheil der zur Untersuchung angewandten Verbindung ausmachte. Man erhält diese

kleine Menge Zinnoxyd sehr leicht, wenn man die Kieselsäure vor dem Glühen mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak digerirt; es löst sich dann das Zinn auf. Diese Digestion geschieht am besten auf die Weise, dafs man den Hals des Trichters, auf welchem die Kieselsäure filtrirt worden ist, etwas stark mit Talg beschmiert und auf eine kleine Flasche setzt, die eine enge Mündung hat; er wird so fest darauf gedrückt, dafs die Flasche dadurch luftdicht geschlossen ist. Hierauf übergiefst man die Kieselsäure mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches sehr lange mit derselben in Berührung bleibt, da es nicht abfliefsen kann. Wenn man glaubt, dafs alles Zinn aufgelöst ist, nimmt man den Trichter von der Flasche und läfst die Flüssigkeit ablaufen. Die Auflösung des Zinnes wird bis zur Trocknifs abgedampft und die trockene Masse beim Zutritt der Luft stark geglüht; es verwandelt sich dann die kleine Menge des Schwefelzinnes in reines Zinnoxyd.

Wenn sich das Zinnoxyd schon früher in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat, so fällt man es am besten aus der von der Kieselsäure abfiltrirten sauren Flüssigkeit durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas; die kleine Menge des gefällten Schwefelzinns wird dann geglüht, und dadurch in Zinnoxyd verwandelt.

Trennung des Kupferoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Kupferoxyd, so ist es am besten, dies nach Abscheidung der Kieselsäure aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen, und das erhaltene Schwefelkupfer auf die Weise zu behandeln, wie es oben, S. 161., gezeigt worden ist. Wenn die Menge des Kupferoxyds, die sich in der Substanz befindet nur gering ist, wie z. B. in dem kupferhaltigen Idocras von Norwegen, so kann dieselbe bei der fernern Untersuchung oft leicht ganz übersehen werden, wenn man sie nicht unmittelbar nach Abscheidung der Kieselsäure fällt. In der

vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit wird der aufgelöste Schwefelwasserstoff durch Erwärmung entfernt. Man oxydirt darauf das Eisenoxydul zu Oxyd, wenn dasselbe zugegen ist.

Trennung des Uranoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Wenn dieselben durch Chlorwasserstoffsäure sich zerlegen lassen, so wird aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit das Uranoxyd durch Ammoniak gemeinschaftlich mit Eisenoxyd und Thonerde, wenn diese zugegen sind, gefällt, von denselben aber, nach Auflösung des Niederschlages in Chlorwasserstoffsäure, durch kohlensaures Ammoniak getrennt.

Trennung des Bleioxyds in kieselsauren Verbindungen. — In den in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen sind nur Spuren von Bleioxyd enthalten. Läfst sich die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure zerlegen, so fällt man die Spuren von Bleioxyd aus der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit vermittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei, denn sonst könnten dieselben bei der fernern Untersuchung leicht übersehen werden. — In der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit oxydirt man, wenn Eisen zugegen sein sollte, das Eisenoxydul zu Oxyd.

Wenn hingegen in einer kieselsauren Verbindung sehr viel Bleioxyd enthalten ist, so würde bei der Zersetzung, vermittelst Chlorwasserstoffsäure, das Chlorblei bei der Kieselsäure bleiben, das nur durch langes Aussüfsen davon getrennt werden könnte. Es ist daher besser, eine solche kieselsaure Verbindung im gepulverten Zustande mit Salpetersäure, statt mit Chlorwasserstoffsäure, zu zersetzen, und, nach Abscheidung der Kieselsäure, das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen.

Ist eine viel Bleioxyd enthaltende kieselsaure Verbindung durch Salpetersäure schwer oder gar nicht zer-

setzbar, so wird dieselbe mit kohlensaurem Kali oder Natron im Platintiegel geglüht. Man vermeidet hierbei eine zu starke und zu lange anhaltende Hitze, so wie auch die Einmengung von Kohle oder organischen Stoffen, damit nicht etwas Bleioxyd reducirt werde. Die geglühte Masse wird mit Wasser aufgeweicht, mit Salpetersäure übersättigt, das Ganze, zur Gewinnung der Kieselsäure, bis zur Trocknifs abgedampft, die trockene Masse mit Salpetersäure befeuchtet, nach einiger Zeit mit Wasser behandelt und die Kieselsäure abfiltrirt. In der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man zuerst, vermittelst Schwefelwasserstoffgas, das Bleioxyd.

Trennung des Cadmiumoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Auch das Cadmiumoxyd wird in diesen Verbindungen, unmittelbar nach Abscheidung der Kieselsäure, aus der davon abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit, wie das Kupferoxyd und Bleioxyd, vermittelst Schwefelwasserstoffgas, als Schwefelmetall gefällt.

Trennung des Nickeloxyds in kieselsauren Verbindungen. — Kleine Mengen von Nickeloxyd in kieselsauren Verbindungen können, nach Abscheidung der Kieselsäure, in der davon abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit am besten auf die Weise bestimmt werden, dafs man dieselbe durch kohlensaures Kali oder Natron der Sättigung nahe bringt, und dann mit einem Uebermaafse von reiner Kaliauflösung erhitzt, wodurch die Thonerde aufgelöst wird, das Nickeloxyd aber gemeinschaftlich mit Eisenoxyd gefällt wird, von welchem es auf die Weise, wie S. 134. angeführt wurde, getrennt werden mufs. — Ist Talkerde zugegen, so ist die Trennung beider schwierig; sie geschieht nach der Methode, die S. 135. beschrieben worden ist.

Trennung des Zinkoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Nach Abscheidung der Kieselsäure fällt man bei der Analyse dieser Verbindungen in der von

der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit, vermittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas, die dadurch als Schwefelmetalle fällbaren Oxyde, wie Cadmiumoxyd u. s. w., wenn solche zugegen sind. In der davon getrennten Auflösung oxydirt man das darin enthaltene Eisenoxydul zu Oxyd, und trennt das Eisenoxyd und die Thonerde, wenn diese zugegen ist, vom Zinkoxyde (S. 107. und 112.).

Bestimmung der Mengen von Eisenoxydul und von Eisenoxyd, wenn beide zusammen in kieselsauren Verbindungen vorkommen. — Es ist schon oben, S. 104., erwähnt worden, dafs es nicht gut möglich ist, die Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer solchen Substanz zu bestimmen, die sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen läfst. Dies ist der Fall bei den kieselsäurehaltigen Verbindungen, die nur durch Behandlung mit kohlensaurem Alkali, oder durch Kalihydrat zerlegt werden, und beide Oxyde des Eisens enthalten.

Befinden sich indessen beide Oxyde in einer kieselsäurehaltigen Verbindung, die sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen läfst, wie z. B. der in der Natur vorkommende Ilvait eine solche Verbindung ist, so bestimmt man die Menge derselben auf folgende Weise: Ein Theil der fein gepulverten Verbindung wird in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, so mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wie es S. 98. gezeigt worden ist. Wenn die Verbindung beim Ausschlufs der Luft vollständig zersetzt worden ist, und sich bis auf die ausgeschiedene Kieselsäure Alles aufgelöst hat, wird zu der Auflösung Schwefelwasserstoffwasser gesetzt. Nach einigen Tagen, wenn sich die Flüssigkeit geklärt hat, filtrirt man die Mengung von Kieselsäure und Schwefel ab, und süfst sie aus. Man läfst sie dann vollständig trocknen, und behandelt sie darauf vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, wodurch der Schwefel vollständig in Schwe-

felsäure verwandelt wird. Die Kieselsäure filtrirt man ab, und fällt aus der Auflösung die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Es ist nöthig, die Kieselsäure noch zum zweiten Male mit rauchender Salpetersäure zu behandeln, um zu sehen, ob sie ganz frei von Schwefel ist. Aus der Menge der schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge des gefällten Schwefels, und hieraus wieder die Menge des Eisenoxyds, die in der Verbindung enthalten war und zu Oxydul reducirt worden ist. In der Flüssigkeit, welche man von dem Gemenge aus Kieselsäure und Schwefel abfiltrirt hat, wird darauf das aufgelöste Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt; man fällt dasselbe, und aus dem Gewichte desselben wird der Gehalt an Eisen berechnet. Hierauf bestimmt man die Menge der andern Bestandtheile, welche sonst noch durch Chlorwasserstoffsäure mit aufgelöst worden sind.

Einen anderen Theil der Substanz zersetzt man mit denselben Vorsichtsmaafsregeln beim Ausschlufs der Luft durch Chlorwasserstoffsäure, und fügt dann eine Auflösung von Natriumgoldchlorid hinzu. Nach Verlauf von einigen Tagen filtrirt man den ungelösten Rückstand, der aus einer Mengung von Kieselsäure und Gold besteht, ab, und süfst ihn aus; hierauf wird er getrocknet, geglüht und gewogen. Wenn dies geschehen ist, behandelt man die Mengung mit schwachem Königswasser, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Man kann die Menge des Goldes, die sich neben der Kieselsäure befand und aufgelöst worden ist, entweder durch den Verlust bestimmen, oder auch aus der Auflösung fällen. Aus der Menge des Goldes berechnet man den Gehalt an Eisenoxydul in der zur Untersuchung angewandten Substanz.

T r e n n u n g d e r Z i r c o n e r d e i n k i e s e l s a u r e n V e r b i n d u n g e n. — In der Verbindung der Kieselsäure mit der Zirconerde, welche man Zircon oder Hyacinth nennt, sind beide so innig mit einander verbunden, dafs dieselbe nur durch Behandlung mit Kalihydrat zerlegt wer-

den kann. Dies geschieht auf die Weise, wie es S. 454. angeführt worden ist. Die geglühte Masse wird auf die bekannte Weise durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, das Ganze bis zur Trocknifs abgedunstet, die trockene Masse mit starker Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und dann, nach Zusatz von Wasser, die Kieselsäure abfiltrirt. Diese enthält häufig, auch wenn man bei der Untersuchung sehr vorsichtig gewesen ist, nicht ganz unbedeutende Mengen von unzersetzter Verbindung. Nach dem Trocknen wird die Kieselsäure ihrem Gewichte nach bestimmt. Sie wird darauf mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure in einem Platingefäfse übergossen, welche die Kieselsäure auflöst und die unzersetzte Verbindung ungelöst zurückläfst, dessen Menge bestimmt und von der Kieselsäure abgezogen wird. In der Auflösung der Kieselsäure in Fluorwasserstoffsäure kann auch etwas Zirconerde aufgelöst enthalten sein. Man versetzt sie daher mit Schwefelsäure, und verdampft die Auflösung bis zur Verjagung aller Kieselfluorwasserstoffsäure. Der Rückstand wird darauf in Wasser gelöst, und aus der Auflösung die Zirconerde durch Ammoniak gefällt. Man bestimmt das Gewicht derselben, und zieht dasselbe ebenfalls von dem der Kieselsäure ab, wodurch sich der wahre Gehalt derselben ergiebt. Dieser Gehalt von Zirconerde rührt davon her, dafs nach dem Eintrocknen der mit Chlorwasserstoffsäure behandelten geglühten Masse ein Theil der Zirconerde, welcher seine Säure verloren hatte, nicht wieder von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden ist.

Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit wird vermittelst Ammoniak die Zirconerde gefällt. Nach dem Glühen und Wägen kann sie nur durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aufgelöst werden, wobei, nach Verdünnung mit Wasser, eine kleine Menge von Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, die filtrirt wird, deren Gewicht man bestimmt, und dasselbe von der Zirconerde abzieht.

Enthält die Zirconerde noch Eisenoxyd, so wird dies auf die Weise von ihr getrennt, wie es S. 85. angeführt wurde.

In der Verbindung der Zirconerde mit der Kieselsäure, welche man Eudialith nennt, und die noch aufser diesen Kalkerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Natron enthält, von welchem wahrscheinlich ein Theil als Chlornatrium darin enthalten ist, scheidet man nach Zersetzung der Substanz durch Chlorwasserstoffsäure die Kieselsäure ab, fällt dann vermittelst Ammoniak die Zirconerde und das Eisenoxyd, filtrirt den Niederschlag schnell, damit er nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, und scheidet darauf, nach Auflösung des Niederschlags des Eisenoxyds und der Zirconerde in Chlorwasserstoffsäure, beide nach der Methode, die S. 85. angeführt wurde. Den Gehalt der Kalkerde und des Natrons findet man darauf nach bekannten Methoden. Den Gehalt an Chlormetall bestimmt man in einer andern Menge der Verbindung, welche zu diesem Zwecke vermittelst Salpetersäure zerlegt werden mufs.

Trennung des Ceroxyduls und der Yttererde in kieselsauren Verbindungen. — Beide Substanzen scheinen fast immer zusammen vorzukommen. Sie finden sich bei der Untersuchung in dem nach Abscheidung der Kieselsäure durch Ammoniak erzeugten Niederschlage zugleich mit Eisenoxyd, Thonerde u. s. w., von welchen sie nach Methoden, die im Vorhergehenden hinreichend ausführlich angegeben sind, geschieden werden können.

Trennung der Thorerde in kieselsauren Verbindungen. — Nach der auf die gewöhnliche Weise erfolgten Abscheidung der Kieselsäure wird in der davon abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit die Thorerde vermittelst Ammoniak gefällt, der Niederschlag darauf schnell filtrirt, damit er nicht durch koh-

lensaure Kalkerde verunreinigt werden kann. Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag enthält aufser Thonerde noch mehrere Stoffe, die in den kieselsäurehaltigen Verbindungen zugegen und durch Ammoniak gefällt worden sind. Man trennt sie von der Thorerde bei einer quantitativen Analyse auf ähnliche Weise, wie dies bei der qualitativen Untersuchung im ersten Theile dieses Werkes gezeigt wurde.

Trennung der Beryllerde in kieselsauren Verbindungen. — Nach der Scheidung der Kieselsäure wird in der abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit die Beryllerde von der Thonerde, mit welcher sie gewöhnlich gemeinschaftlich vorkommt, auf die Weise getrennt, wie es oben, S. 53., angeführt worden ist.

Die Beryllerde bildet indessen bei der Zersetzung einiger kieselsäurehaltiger Substanzen, vermittelst kohlensauren Alkali's, mit einigen Metalloxyden Verbindungen, die der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure oft widerstehen, welche, nach der Behandlung der mit kohlensaurem Alkali geglühten Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser, mit der Kieselsäure gemeinschaftlich zurückbleiben, und die, wie dies schon im ersten Bande dieses Werkes angeführt worden ist, durch Schlämmen von der Kieselsäure leicht getrennt, und durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali zersetzt werden können.

Trennung der Baryterde in kieselsauren Verbindungen. — Man fällt diese Base in der von der Kieselsäure getrennten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit vermittelst verdünnter Schwefelsäure. Befindet sich indessen in der Substanz noch Strontianerde, und zugleich auch noch bedeutende Mengen von Kalkerde, so geschieht die Fällung durch Kieselfluorwasserstoffsäure. Zu der vom Kieselfluorbaryum abfiltrirten Auflösung setzt man Schwefelsäure, dampft sie bis zur Trocknifs ab, be-

stimmt die Mengen der schwefelsauren Strontianerde und Kalkerde, und trennt sie auf die Weise, wie es S. 377. und 21. gezeigt worden ist.

Trennung kieselsaurer Verbindungen von einander, wenn sie gemengt vorkommen. — Es finden sich in der Natur unter den nicht geschmolzenen Gebirgsarten viele, welche aus Mengungen verschiedener kieselsaurer Verbindungen bestehen, wie die Klingsteine, Thonschiefer u. s. w. Diese bestehen aus Verbindungen, welche theils durch Säuren zerlegt werden können, theils der Einwirkung derselben widerstehen. Die Untersuchung derselben geschieht auf folgende Weise: Die Verbindung wird so fein wie möglich trocken gepulvert und bei höchst mäfsiger Wärme so lange getrocknet, bis sie nichts mehr am Gewichte verliert. Man übergiefst sie, nachdem sie gewogen worden ist, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und läfst dieselbe bei gelinder Hitze darauf so lange einwirken, bis der durch Säuren zerlegbare Theil vollständig zersetzt worden ist; dann setzt man Wasser hinzu, und läfst das Unaufgelöste sich aus der Flüssigkeit vollständig absetzen, welche man darauf filtrirt. Das Unaufgelöste wird ausgesüfst. Da indessen beim Aussüfsen ein Theil desselben leicht mechanisch durch das Filtrum geht, so ist es gut, zum Aussüfsungswasser einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu setzen, durch deren Zusatz dies gewöhnlich ganz verhindert wird; man mufs aber das Aussüfsungswasser in ein anderes Glas, als die früher filtrirte Flüssigkeit, tröpfeln lassen, damit, wenn ersteres anfängt trübe durch's Filtrum zu gehen, man nicht eine zu grofse Menge von Flüssigkeit noch einmal zu filtriren hat.

Das Unaufgelöste besteht aus dem Theile der Verbindung, welche der Einwirkung der Säure widerstand, und der Kieselsäure aus dem Theile, welcher durch die Säure zersetzt worden ist. Die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit wird nun nach der Weise, wie sie S. 430. ange-

geben worden ist, untersucht. Die einzelnen erhaltenen Bestandtheile bilden die Zusammensetzung des durch Säuren zersetzten Theiles der Verbindung, dem die Kieselsäure noch fehlt. Es ist hierbei nur zu bemerken, dafs es anzurathen ist, die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser zu behandeln, da die gemengten kieselsäurehaltigen Substanzen häufig kleine metallische Einmengungen, namentlich Kupferoxyd, enthalten.

Das Unaufgelöste wird darauf noch feucht mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, welche die Kieselsäure der zersetzten Verbindung auflöst, ohne auf den durch die Säure nicht zersetzten Theil der Verbindung zu wirken. Bei der Auflösung der Kieselsäure müssen indessen mehrere Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden. Kocht man die ganze Menge des Unaufgelösten mit der alkalischen Flüssigkeit, und will dasselbe filtriren, so sondert sich aus ihr beim Erkalten die aufgelöste Kieselsäure als Gallerte aus, und es ist nicht möglich dieselbe zu filtriren. Es ist daher nöthig, nur geringe Mengen des Unaufgelösten mit einem Male mit der alkalischen Auflösung zu kochen; man trägt nicht mehr als ungefähr eine gute Messerspitze mit einem Platinlöffel in eine Auflösung von kohlensaurem Alkali, bringt dieselbe zum Kochen und filtrirt sie noch heifs. So fährt man fort, bis Alles vom Unaufgelösten mit der alkalischen Auflösung gekocht worden ist; zuletzt wird das Filtrum mit den darin sitzenden Theilchen des Unaufgelösten ebenfalls gekocht und filtrirt. Zum Aussüfsungswasser setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure, um vollständig alles anhängende Alkali fortzunehmen. — Das Kochen mit der Auflösung von kohlensaurem Alkali geschieht am besten in einer Platinschale.

Die filtrirte alkalische Auflösung wird mit Chlorwasserstoffsäure vorsichtig übersättigt und mit den Vorsichtsmaafsregeln, die S. 436. angegeben sind, bis zur Trocknifs abgedampft, um die Kieselsäure zu erhalten. Nach-

dem man sie bestimmt, hat man alle Bestandtheile des Theils der Verbindung, welcher durch Säuren zersetzt worden war.

Der Theil der Verbindung, welcher der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und der Auflösung des kohlensauren Alkali's widerstanden hat, wird getrocknet. Er enthält oft Kohle, deren Menge man durch den Gewichtsverlust bestimmen kann, wenn man ihn beim Zutritt der Luft glüht. Man mengt ihn darauf mit kohlensaurem Alkali oder, weil er gewöhnlich Alkali enthält, mit kohlensaurer Baryterde, glüht ihn damit, und bestimmt dann seine Bestandtheile auf die Weise, wie es im Vorhergehenden angegeben ist. In vielen Fällen besteht dieser Theil der Verbindung aus Feldspath. — Hat man die Kieselsäure auf die bekannte Weise abgeschieden, so ist es gut, auch bei dieser Analyse die saure abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen, um kleine Antheile von Kupferoxyd abzuscheiden, die sich fast immer darin finden.

Es ist gut, einen andern Theil der Verbindung unmittelbar mit kohlensaurem Alkali oder kohlensaurer Baryterde zu zerlegen. Man kann dann leicht beurtheilen, ob die Analysen des durch Säuren zersetzten und des nicht dadurch zersetzten Theiles der Verbindung richtig sind. Wenn man diese Analyse nicht unternehmen will, so mufs wenigstens der Wassergehalt des durch Säuren zersetzten Theiles bestimmt werden. Glüht man die Verbindung beim Zutritt der Luft, so entweicht das Wasser, zugleich verbrennt aber auch die kohlige Substanz, deren Menge man durch Glühen des durch Säuren nicht zersetzten Antheils der Verbindung kennt.

XLV.

XLV. Tantal.

Bestimmung der Tantalsäure. — Die Verbindungen der Tantalsäure, welche in der Natur vorkommen, widerstehen der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure, und lassen sich nur durch Glühen mit kohlensaurem Alkali oder mit Kalihydrat zerlegen. Es bildet sich hierbei tantalsaures Alkali, dessen ganze Menge aber nicht bei Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt, sondern auflöslich ist, wenn durch Wasser der Ueberschufs von Alkali hinweggenommen wird. Sättigt man nun die Auflösung des tantalsauren Alkali's mit Chlorwasserstoffsäure, um die Tantalsäure zu fällen, oder behandelt man gleich die mit Alkali geglühte Masse mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure, so ist es sehr schwer, die ganze Menge der Tantalsäure mit einem Male zu erhalten; man hat dann häufig Antheile derselben noch von andern Bestandtheilen zu trennen, was beschwerlich ist und das Resultat der Analyse unsicher macht.

Berzelius hat deshalb (*Afhandlingar etc.*, *T. IV. pag.* 198.) vorgeschlagen, die Verbindungen der Tantalsäure durch zweifach schwefelsaures Kali zu zerlegen, wodurch man weit sichere Resultate erhält. Es wird zu dem Endzweck die tantalsäurehaltige Verbindung gepulvert und fein geschlämmt. Wenn dann das Pulver getrocknet ist, mengt man eine gewogene Quantität davon mit dem Sechs- bis Achtfachen ihres Gewichts an zweifach schwefelsaurem Kali in einem grofsen Platintiegel zusammen, und erhitzt das Gemenge durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge so stark, dafs es glüht und schmilzt. Sobald Alles wie eine klare Auflösung fliefst, und sich kein unaufgelöstes Pulver am Boden des Tiegels mehr zeigt, läfst man den Tiegel erkalten. Hierauf kocht man die geschmolzene Masse mit vie-

lem Wasser so lange aus, als noch etwas davon aufgelöst wird. Es bleibt die ganze Menge der Tantalsäure, die sich im geschmolzenen zweifach schwefelsauren Kali aufgelöst hatte, vollkommen ungelöst zurück, während die Basen, welche in der Verbindung enthalten waren, durch die Schwefelsäure aufgelöst werden; man filtrirt die Auflösung derselben von der Tantalsäure ab.

Trennung der Tantalsäure von Metalloxyden und Erden. — Auf diese Weise, vermittelst zweifach schwefelsauren Kali's, wird die Tantalsäure von fast allen Stoffen, mit welchen sie verbunden sein kann, getrennt. Die so abgeschiedene Tantalsäure ist indessen oft, nach Berzelius, nicht rein, sondern enthält noch sehr kleine Quantitäten von andern Stoffen, von welchen sie durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali nicht getrennt werden kann. Diese geringen Mengen von fremdartigen Stoffen bestehen vorzüglich aus Zinnoxyd, aus Eisenoxyd, und oft auch aus Wolframsäure, und müssen quantitativ bestimmt werden.

Wenn daher die ungelöste Tantalsäure vollkommen ausgesüfst worden ist, digerirt man sie mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches die Wolframsäure und das Zinnoxyd auflöst; das Eisenoxyd verwandelt sich dadurch in Schwefeleisen und bleibt neben der Tantalsäure, die gar nicht dadurch angegriffen wird, ungelöst zurück. Die Digestion geschieht am besten auf folgende Weise: Man stellt den Trichter, worauf die unreine Tantalsäure filtrirt worden ist, in eine Flasche, und schmiert die Fugen ringsum mit Talg zu, so dafs die Flasche luftdicht durch den Trichter verschlossen ist. Hierauf übergiefst man die Tantalsäure mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches nun nicht abfliefsen kann und sehr lange mit der Tantalsäure in Berührung bleibt. Wenn man glaubt, dafs das Zinnoxyd und die Wolframsäure vollständig in Schwefelmetalle verwandelt und aufgelöst worden sind, läfst man die Flüssigkeit ablaufen. Die mit Schwefeleisen verun-

reinigte Tantalsäure süfst man dann mit Wasser aus, zu welchem man etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak gesetzt hat. Hierauf übergiefst man die Tantalsäure auf dem Trichter mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und läfst sie kurze Zeit auf dieselbe Weise damit digeriren, wie vorhin mit dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Wenn das Schwefeleisen sich aufgelöst hat, läfst man die Auflösung ablaufen; es wird dann die Tantalsäure mit kochendem Wasser ausgesüfst, getrocknet, geglüht und gewogen. Der Genauigkeit wegen ist es gut, die Tantalsäure nach der Gewichtsbestimmung durch's Löthrohr auf Zinnoxyd und Wolframsäure zu untersuchen.

Die Auflösung im Schwefelwasserstoff-Ammoniak pflegt Berzelius mit Salpetersäure zu fällen, und den Niederschlag mit Königswasser zu behandeln; die ungelöste Wolframsäure wird dann abfiltrirt und mit etwas sauer gemachtem Wasser ausgesüfst. Aus der Auflösung in Königswasser wird das Zinnoxyd durch Ammoniak gefällt. Diese Trennung der Wolframsäure von dem Zinnoxyd ist zwar eine nicht ganz genaue; doch kennt man keine bessere Methoden (S. 279.). — Die chlorwasserstoffsaure Auflösung des Eisens wird mit der Flüssigkeit vermischt, welche von der unreinen Tantalsäure abfiltrirt worden ist; es enthält diese dann Eisen und etwas Zinn, welche am besten durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden.

Dies ist der Gang der Analyse, wenn die Tantalsäure nur mit geringen Mengen von Basen verbunden ist, wie in den Tantaliten; er wird ein anderer, wenn gröfsere Mengen von Basen zugegen sind, wie in den Yttrotantalen. Man schmilzt dann gleichfalls die Verbindung mit zweifach schwefelsaurem Kali, und behandelt die geschmolzene Masse mit einer hinreichenden Menge von kochendem Wasser. Wenn dies geschehen ist, giefst man die Flüssigkeit von dem gebliebenen Rückstand ab, und läfst diesen noch längere Zeit hindurch mit concentrirter

Chlorwasserstoffsäure digeriren. Hierauf filtrirt man das Ungelöste ab und süfst es aus. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung wird mit der andern Flüssigkeit vermischt. Das Ungelöste läfst man nun mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure auf die Weise digeriren, wie es oben angegeben worden ist. Was nach dieser Behandlung ungelöst zurückbleibt, ist Tantalsäure. — Aus der sauren Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffgas das Zinnoxyd und die Wolframsäure gefällt; die erhaltenen Schwefelmetalle mengt man mit denen, die aus der Auflösung in Schwefelwasserstoff-Ammoniak durch eine Säure gefällt werden. In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Zusatz von etwas Salpetersäure und durch Erwärmung, oder durch Chlorgas, das Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt; hierauf fällt man durch Ammoniak Eisenoxyd, Yttererde und Uranoxyd, wenn diese vorhanden sind. Der erhaltene Niederschlag wird schnell filtrirt, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt. Die Fällung aus Eisenoxyd, Yttererde und Uranoxyd wird wieder in Salpetersäure aufgelöst. Bei dieser Auflösung erhält man manchmal noch eine geringe Spur von Tantalsäure, deren Menge dann noch bestimmt wird. Die Fällung des Eisenoxyds aus der Auflösung geschieht durch kohlensaures Ammoniak; Yttererde und Uranoxyd hingegen sind sehr schwer von einander zu trennen.

Trennung der Tantalsäure von der Kieselsäure. — Sollte Tantalsäure von Kieselsäure getrennt werden, so könnte dies auf die Weise geschehen, dafs man das Gemenge von beiden nach dem Glühen in einem Platingefäfse mit Fluorwasserstoffsäure behandelt. Die Kieselsäure wird dadurch aufgelöst; geglühte Tantalsäure löst sich nicht darin auf. Sie nimmt zwar, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV. S. 6.), Fluorwasserstoffsäure auf, doch giebt sie diese beim Glühen wieder von sich.

XLVI. Kohle.

Bestimmung der Kohle. — Die quantitative Bestimmung der Kohle kann auf mehrfache Weise geschehen; es richtet sich dies nach dem Zustande, in welchem sie sich in einer Substanz befindet. Wenn die Kohle nur mechanisch mit andern Substanzen verbunden, oder in einem leicht verbrennbaren Zustande darin enthalten ist, so hat man manchmal nur nöthig, die Substanz beim Zutritt der Luft zu glühen, wodurch die Kohle verbrennt. Die Menge derselben wird auf diese Weise durch den Verlust bestimmt; doch darf dies nur dann geschehen, wenn keine andere flüchtige Substanzen zugleich vorhanden sind. Wenn dies aber der Fall ist, so kann die Menge der Kohle nicht durch den Glühverlust bestimmt werden. Man hat versucht, solche Substanzen in einer kleinen Retorte beim Ausschluſs der Luft zu erhitzen, um die flüchtigen Bestandtheile zu verjagen; es wurde dann die Menge derselben durch den Gewichtsverlust bestimmt. Hierauf glühte man die Substanz beim Zutritt der Luft, um die Kohle zu verbrennen, und durch den zweiten Gewichtsverlust die Menge derselben zu finden. Diese Methode giebt jedoch Resultate, die nicht genau sind, und sich in vielen Fällen nicht einmal der Wahrheit nähern, weil sehr oft die flüchtigen Bestandtheile mit der Kohle flüchtige Verbindungen bilden.

Um die Menge der Kohle in einer Substanz, zumal wenn noch flüchtige Stoffe zugegen sind, zu bestimmen, verfährt man gewöhnlich auf die Weise, daſs man die Kohle zu Kohlensäure oxydirt, und diese entweder dem Volum nach bestimmt, oder sie auch durch eine Kalilösung, oder durch Kalkwasser oder Barytwasser leitet, um aus dem Gewichte der kohlensauren Erden die Menge der Kohle zu berechnen. Um die Kohle in Kohlensäure zu verwandeln, muſs man verschiedene Methoden anwen-

den, die sich nach der mehr oder weniger innigen Verbindung der Kohle mit anderen Substanzen, und auch nach deren verschiedener Natur richten.

Die beste Methode, um die Kohle in einem kohlehaltigen Körper zu oxydiren, ist die, welche Gay-Lussac zuerst angegeben hat: Man glüht eine abgewogene Quantität davon in einem passenden Apparate mit einem grofsen Ueberschusse von Kupferoxyd; die Kohle reducirt das Oxyd, während sie selbst, wenn ein hinreichender Ueberschufs des Oxyds vorhanden ist, in Kohlensäure verwandelt wird. Enthält die zur Untersuchung angewandte Substanz noch andere Bestandtheile, welche das Kupferoxyd reduciren, so bekommt man gewöhnlich neben der Kohlensäure noch andere flüchtige Substanzen. Da es fast immer der Fall ist, dafs sich neben der Kohle in kohlehaltigen Körpern, wenn sie durch Kupferoxyd zerlegt werden, zugleich auch Wasserstoff befindet, weshalb bei der Verbrennung mit Kupferoxyd neben der Kohlensäure auch Wasser gebildet wird, so soll die Beschreibung des zu dieser Operation passenden Apparats, und die Vorsichtsmaafsregeln, die dabei beobachtet werden müssen, in dem 53sten Abschnitte dieser Abtheilung, welcher von der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffs und dessen Verbindungen handeln wird, umständlich beschrieben werden.

Statt des Kupferoxyds kann man in manchen Fällen auch Sauerstoffgas, oder chlorsaures Kali, in einigen Fällen auch salpetersaures Kali anwenden; es wird dadurch die Kohle zu Kohlensäure oxydirt. Bei dem Gebrauche des chlorsauren Kali's wendet man in den meisten Fällen einen ähnlichen Apparat an, wie bei dem Gebrauche des Kupferoxyds. Das salpetersaure Kali wird hingegen häufig angewandt, besonders dann, wenn man Mengungen von Kohle mit andern brennbaren Substanzen, die zu technischen Zwecken bereitet werden, quantitativ analysiren will. Man bestimmt in diesem Falle

gewöhnlich die Menge der Säuren, die durch Oxydation der andern Substanzen gebildet werden, und welche sich mit dem Kali des salpetersauren Kali's verbinden; die ganze Menge der Kohlensäure oder der Kohle findet man dann durch den Verlust. Man könnte indessen auch die Menge der entstehenden Kohlensäure bestimmen; ein Theil derselben verbindet sich mit dem Kali zu kohlensaurem Kali, ein anderer Theil derselben verflüchtigt sich als Kohlensäure.

Ist Kohle mit Substanzen verbunden, welche sich durch nicht oxydirende Säuren, wie z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, auflösen lassen, so erhält man bei einer solchen Behandlung die Kohle als unlöslichen Rückstand. Man sammelt sie auf einem gewogenen Filtrum, süfst sie aus und trocknet sie; nach dem vollständigen Trocknen bestimmt man dann das Gewicht derselben. Es ist indessen schwer, pulverförmige Kohle in gröfseren Quantitäten mit grofser Genauigkeit zu wägen; bei kleineren kann es indessen geschehen. Man mufs aber nach dem Wägen nie unterlassen, die Kohle beim Zutritt der Luft zu verbrennen, um zu sehen, ob sie nicht noch fremdartige Stoffe als Asche hinterläfst, deren Gewicht man noch zu bestimmen und von dem der Kohle abzuziehen hat. — Werden indessen die mit der Kohle verbundenen Substanzen unter Zersetzung von Wasser und Entwickelung von Wasserstoffgas in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so ist diese Methode nicht anwendbar, weil das entweichende Wasserstoffgas mit der Kohle flüchtige Substanzen bildet.

Trennung der Kohle in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Das Vorkommen der Kohle in bedeutender Menge in kieselsäurehaltigen Substanzen ist selten. Berzelius hat bei der Analyse des Pyrorthits (*Afhandlingar*, *T. V. pag.* 52.), einer der wenigen von den bisher untersuchten, in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen, welche eine bedeutende

Menge von Kohle enthält, die Menge derselben durch den Verlust gefunden, den eine gewogene Menge beim Glühen an der Luft erlitt. Da aber in dieser Verbindung zugleich noch Wasser enthalten ist, so mufste eine andere gewogene Menge derselben in einer Retorte beim Ausschlufs der Luft geglüht werden, um durch den Verlust die Menge des Wassers und anderer flüchtiger Theile zu bestimmen.

Wenn sehr geringe Mengen von kohlehaltigen Substanzen in kieselsauren Verbindungen vorkommen, wie dies bei denen der Fall zu sein pflegt, die viel Talkerde enthalten, so sind dieselben schwer mit Sicherheit zu bestimmen. Kommen gröfsere Mengen davon vor, so könnte man sie bestimmen, indem man die Verbindung mit Kupferoxyd glüht.

Trennung der Kohle vom Phosphor. — Mit Phosphor bildet die Kohle keine Verbindungen, die genau untersucht sind. Enthält Phosphor Kohle, so könnte man beide durch Erhitzen beim Ausschlufs der Luft von einander trennen.

Trennung der Kohle vom Schwefel. — Die Verbindung des Schwefels mit Kohle haben Berzelius und Marcet (Schweigger's Jahrb., Bd. IX. S. 293.) auf die Weise untersucht, dafs sie Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs über Eisenoxyd leiteten, das zum Glühen gebracht worden war. Es bildete sich Schwefeleisen und Kohlensäuregas, das über Quecksilber aufgefangen wurde; zugleich aber erzeugte sich auch etwas schweflichtsaures Gas, welches mit dem Kohlensäuregas zusammen erhalten wurde. Das Eisenoxyd wurde in eine Glasröhre gelegt, die während der Operation glühend erhalten wurde; die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs wurden höchst langsam und gleichförmig darüber geleitet. Dieses wurde auf folgende Art bewerkstelligt: Der Schwefelkohlenstoff wurde in eine kleine Retorte gethan und darin gewogen; hierauf verband man die Retorte luftdicht mit dem Theile

der Glasröhre, welcher nicht glühte. Die Retorte erhitzte man durch eine Lampe, welche man neben, nicht unter dieselbe setzte; durch die strahlende Wärme der Lampenflamme wurde eine hinlängliche Hitze erzeugt, so daſs ungefähr in jeder Minute nur eine Gasblase in die Glasglocke über Quecksilber aufstieg. Die strahlende Wärme des Ofens, in welchem die Glasröhre mit dem Eisenoxyd geglüht wurde, hielt man durch Eisenblech ab. — Nach Beendigung dieser Operation wurde das gröſstentheils in Schwefeleisen verwandelte Eisenoxyd sorgfältig mit Königswasser behandelt, und die Menge der entstandenen Schwefelsäure und des abgeschiedenen Schwefels bestimmt. — Um nun die Gasarten, welche in der Glocke über Quecksilber aufgefangen waren, von einander zu trennen, verfuhr man auf folgende Weise: Man füllte ein kleines Gläschen mit einer gewogenen Menge braunen Bleioxyds, und verband es mit Handschuhleder; darauf befestigte man es an einen geglühten feinen Eisendraht, und führte es in die Glocke durch das Quecksilber. Die schweflichte Säure oxydirte sich durch das braune Bleioxyd und bildete schwefelsaures Bleioxyd. Nach 12 Stunden wurde ein zweites Glas, mit Kalihydrat gefüllt, auf dieselbe Weise hineingebracht, um das Kohlensäuregas absorbiren zu lassen. Als nun nichts mehr absorbirt wurde, und nur noch die atmosphärische Luft, die vor dem Versuche sich in dem Apparate befand, in der Glasglocke enthalten war, wurden die Gläser gewogen, und aus der Zunahme des Gewichtes die Mengen der Schwefelsäure und der Kohlensäure gefunden; hieraus lieſs sich nun leicht die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs bestimmen.

Hat man hingegen nur ein mechanisches Gemenge von Schwefel und Kohle quantitativ zu untersuchen, so geschieht dies am besten auf die Weise, daſs man eine gewogene Quantität beim Ausschluſs der Luft langsam erhitzt; hierdurch wird der Schwefel verflüchtigt, während

die Kohle zurückbleibt und dem Gewichte nach bestimmt wird. Um den Zutritt der atmosphärischen Luft vollständig zu vermeiden, erhitzt man das Gemenge in einer Gasart, durch welche die Kohle nicht verändert wird. Am besten bedient man sich hierzu des Wasserstoffgases. Die Operation geschieht in einem solchen Apparate, wie S. 116. abgebildet ist. Man legt das Gemenge in die Glaskugel *g*, die darauf gewogen wird, und treibt den sich verflüchtigenden Schwefel durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe völlig aus der Glasröhre. Nach vollständigem Erkalten wird die Glaskugel *g* wieder gewogen, wodurch sich die Menge der Kohle ergiebt.

Man kann das Gemenge von Schwefel und Kohle auf die Weise untersuchen, dafs man darüber einen Strom von trockenem Chlorgas leitet, das indessen frei von atmosphärischer Luft sein mufs. Wenn der Apparat vollständig sich mit Chlorgas angefüllt hat, erhitzt man das Gemenge, wodurch Chlorschwefel abdestillirt, welcher in eine Flasche geleitet wird, welche zur Hälfte, oder zum dritten Theile mit Wasser gefüllt war (S. 183.). Die Kohle bleibt vollständig zurück; der Chlorschwefel verwandelt sich bei dem überschüssigen Chlorgase in Schwefelsäure, während ein Theil Schwefel abgeschieden wird. Letzterer wird für sich bestimmt, die Schwefelsäure aber als schwefelsaure Baryterde.

Will man die Menge des Schwefels nicht durch den Verlust, sondern unmittelbar finden, so oxydirt man ihn zu Schwefelsäure; diese wird dann durch die Auflösung eines Baryterdesalzes gefällt. Das Oxydiren des Schwefels bei einem Gemenge von Kohle und Schwefel geschieht am leichtesten, nach Gay-Lussac's Vorschlag (*Annales de Chimie, T. XVI. pag.* 435.), auf die Weise, dafs man eine gewogene Quantität des Gemenges genau mit kohlensaurem Kali oder Natron, und darauf mit salpetersaurem Kali und Chlornatrium mengt, und dies Gemenge dem Feuer aussetzt. Man kann sich hierzu eines

Platintiegels bedienen, da dieser hierdurch nicht angegriffen wird. Das Gemenge verbrennt ganz ruhig und wird weifs. Man löst den erkalteten Rückstand in Wasser auf, macht die Auflösung vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und versetzt sie mit einer Auflösung von Chlorbaryum. Aus der Menge der entstehenden schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge des Schwefels. — Die Zumischung von kohlensaurem Alkali ist nothwendig, damit sich kein Schwefel verflüchtigen kann; das Chlornatrium wird hinzugesetzt, um die Verbrennung minder heftig zu machen. Die Mengung geschieht so, dafs auf einen Theil des Gemenges aus Schwefel und Kohle 4 Theile kohlensaures Alkali, 7 bis 8 Theile salpetersaures Kali und 16 Theile Chlornatrium kommen.

Auf diese Weise bestimmt man sehr leicht die quantitative Zusammensetzung des Schiefspulvers. Die Menge des Salpeters findet man, wenn man eine gewogene Quantität davon mit Wasser behandelt; es wird dann die von dem Gemenge der Kohle und des Schwefels abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trocknifs abgedampft. Um nun die Menge der Kohle zu bestimmen, trocknet man sorgfältig das Gemenge aus Kohle und Schwefel, welches bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückgeblieben ist, und wägt es auf einem gewogenen Filtrum; hierauf nimmt man eine genau bestimmte Menge davon, und verfährt damit ganz auf die Weise, wie es vorhin angegeben ist. Einen andern Theil des Schiefspulvers mengt man mit einer gleichen Menge von kohlensaurem Kali, mit einer gleichen Menge von salpetersaurem Kali, und mit einer vierfachen Menge von Chlornatrium zusammen, und verfährt auf die beschriebene Weise.

T r e n n u n g d e r K o h l e v o n d e n M e t a l l e n u n d b e s o n d e r s v o m E i s e n. — Die Untersuchung der Verbindungen von Kohle mit Metallen ist oft mit den gröfsten Schwierigkeiten verknüpft. Wir kennen nur sehr wenige solcher Verbindungen; die wichtigsten derselben

sind unstreitig die Verbindungen der Kohle mit dem Eisen, wovon die Kenntnifs in technischer Hinsicht oft sehr wichtig werden kann. Durch Behandlung der kohlehaltigen Eisenarten mit verdünnten, nicht oxydirenden Säuren, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, erhält man dem Volum nach weniger Wasserstoffgas, als wenn man eine gleiche Menge von reinem Eisen mit Säuren behandelt; es verbindet sich im ersteren Falle ein Theil der Kohle mit Wasserstoff zu einem flüchtigen Oele, und es bleibt nach der Auflösung des Eisens lange nicht die ganze Menge der Kohle ungelöst zurück. Man könnte zwar die Menge der Kohle durch den Verlust finden, wenn man die Auflösung des kohlehaltigen Eisens in Chlorwasserstoffsäure mit Salpetersäure behandelte, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln, und aus der erhaltenen Menge des Eisenoxyds die des Eisens berechnete. Sollten in diesem Falle in der Auflösung des Eisenoxyds, oder in dem durch die Säure nicht gelösten Rückstande noch kleine Mengen von Manganoxydul, Talkerde, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Kieselsäure enthalten sein, so könnten diese in der Auflösung, oder bei der Analyse des an der Luft geglühten Rückstandes, nach Methoden quantitativ bestimmt werden, die im Vorhergehenden angegeben sind. Diese Stoffe sind als Mangan, Magnesium, Schwefel, Phosphor und Kiesel im kohlehaltigen Eisen enthalten.

Da aber die Menge der Kohle im Eisen gewöhnlich sehr gering ist, so wird die quantitative Bestimmung derselben auf diese Weise höchst unsicher. Man hat daher, um die Menge der Kohle unmittelbar zu finden, mehrere Methoden vorgeschlagen; die zweckmäfsigste ist die von Berzelius (dessen Lehrbuch, Uebersetzung von Wöhler, Bd. III. S. 457.), nach welcher man auf folgende Weise verfährt: Man schmilzt Chlorsilber zu einem Kuchen, und legt diesen in ein Gefäfs mit Wasser, welches durch eine Glasplatte gegen den Zutritt der Luft geschützt

werden kann. Hierauf legt man das zur Untersuchung bestimmte gewogene Stück des kohlehaltigen Eisens auf das Chlorsilber. Das Chlorsilber wird durch das Eisen reducirt, welches sich dadurch in Eisenchlorür verwandelt und auflöst. Die Kohle bleibt auf dem zum Theil reducirten Silberkuchen liegen; sie kann leicht abgeschieden und auf einem gewogenen Filtrum gesammelt werden. Die Operation dauert lange Zeit, wenn das Stück Eisen dick ist. Man mufs einen Ueberschufs von Chlorsilber, mehr als $5\frac{1}{3}$ Theile auf einen Theil Eisen, anwenden. Es ist hierbei nothwendig, den Zutritt der Luft abzuhalten, da durch Einwirkung derselben aus der Auflösung des Eisenchlorürs Eisenoxydhydrat abgeschieden und mit der Kohle gemengt werden kann. Wenn man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu dem Wasser setzt, so ist dies nicht zu befürchten, auch wird in diesem Falle die Operation beschleunigt; doch mufs der Zusatz der Chlorwasserstoffsäure immer nur so gering sein, dafs diese nicht auflösend auf das Eisen wirken kann. — Auf diese Weise können auch andere Metalle, aufser Eisen, wenn dieselben nur das Silber aus dem Chlorsilber reduciren können, auf fremde Beimengungen untersucht werden, wobei diese leicht quantitativ bestimmt werden können.

Nach einer zweiten Methode von **Berzelius** behandelt man eine gewogene Menge des kohlehaltigen Eisens in einem solchen Apparate, wie S. 183. abgebildet worden ist, mit trockenem Chlorgas. Man bringt das Eisen zum Glühen, und sucht das entstehende Eisenchlorid aus der Kugel zu sublimiren; es bleibt die Kohle zurück und kann dem Gewichte nach bestimmt werden. Hierbei mufs man vermeiden, dafs neben dem Chlorgas etwas Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft über das glühende Eisen streicht, weil dadurch Kohle als Kohlenoxydgas oder Kohlensäuregas leicht verflüchtigt werden kann.

Da es indessen oft schwer ist, das Chlorgas ganz frei

davon zu erhalten, so kann man sich vielleicht mit gröfserem Vortheile des Broms bedienen; man müfste dann eine gewogene Menge des zu untersuchenden kohlehaltigen Eisens in ein Gefäfs legen, mit Wasser übergiefsen und Brom hinzufügen. Es bildet sich hierdurch Eisenbromid, und die Kohle bleibt zurück; sie kann von der Auflösung abfiltrirt und auf einem gewogenen Filtrum getrocknet werden. Es ist dann aber nothwendig, das Eisen zu pulvern oder wenigstens in kleinere Stücke zu zerschlagen. — Statt des Chlors oder des Broms kann man auch das Jod auf dieselbe Weise wie das Brom anwenden.

Eine andere Methode, die Berzelius vorschlägt, ist die, das kohlehaltige Eisen bis zum Glühen zu erhitzen, während man einen Strom von Sauerstoff langsam darüber leitet. Das Eisen verwandelt sich in Oxyd-Oxydul, und die Kohle in Kohlensäuregas, welches man vorsichtig durch Kalkwasser oder Barytwasser so lange strömen läfst, bis dies nicht mehr dadurch getrübt wird. Aus der Menge der erhaltenen kohlensauren Erden berechnet man dann die Menge der Kohle.

Berzelius hat noch eine vierte Methode vorgeschlagen, um die Kohle in einem kohlehaltigen Eisen zu bestimmen (Poggendorff's Annal., Bd. XXVII. S. 121.). Das Eisen wird, nachdem es, wenn es möglich ist, in Feilspähne verwandelt worden ist, mit Wasser übergossen, und dieses in kleinen Portionen mit Salpetersäure vermischt, welche rein von Chlorwasserstoffsäure und salpetrichter Säure sein mufs. Die Verhältnisse zwischen Wasser und Salpetersäure sind gleichgültig; die Operation geht leichter, wenn die Menge des Wassers nicht zu grofs ist. Das Gemenge erwärmt sich und kann ohne Schaden bis auf $+50^{\circ}$ steigen; die Lösung geht dabei desto rascher vor sich. Sobald die Säure gesättigt ist, beginnt die Lösung, wenn man auch das Umschütteln fortsetzt, bei fernerem Zusatze von Säure zu erkalten. Wenn

die Lösung ziemlich concentrirt ist, gieſst man sie ab, und behandelt den Rückstand auf's Neue mit einem Gemenge von Salpetersäure und Wasser. Man muſs indessen die Eisenfeilspähne nicht zu lange, z. B. nicht 5 bis 6 Stunden, mit der gesättigten Lösung stehen lassen, denn sonst erhält man eine blaue zusammengebackene Masse, auf die ein neuer Zusatz von Säure nur langsam einwirkt. Die Säure färbt sich während der Operation trübe gelblich, und die Flüssigkeit, in welcher fein zertheilte Kohle schwebt, wird, wenn diese sich abgesetzt hat, blaſsgrau. Während der Operation entwickelt sich kein Gas. Es wird salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Eisenoxydul gebildet, und die Kohle nebst fremden Legirungen, welche im Eisen enthalten sein könnten, so wie Kieselsäure, wenn das Eisen Kiesel enthält, bleiben zurück. Die Auflösung geht sehr schnell vor sich, wenn die Eisenfeilspähne stets umgerührt werden. Nachdem die Auflösung einmal bewerkstelligt ist, kann sie recht stark erhitzt werden, fast bis zur Siedhitze, ohne daſs sich Eisenoxyd bildet und Stickstoffoxydgas entwickelt wird. — Die Auflösung, nachdem die ungelösten Stoffe von ihr getrennt worden sind, wird darauf mit Salpetersäure gekocht, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln.

Berthier (*Annales des Mines, 3me Série, T. III. pag.* 209.) hat auſser diesen Methoden noch eine andere angegeben, welche den Vortheil hat, daſs man durch sie den Kohlengehalt im Eisen auch dann noch mit Sicherheit bestimmen kann, wenn dasselbe Kiesel enthält; in welchem Falle man, nach Berthier, den Kohlengehalt zu gering erhält, wenn man sich der Analyse vermittelst Chlor, Brom oder Jod bedient. Diese Methode besteht darin, daſs das Eisen durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt wird, indem man es beständig befeuchtet erhält, und daſs das gebildete Oxyd durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, wobei die Kohle und die gebildete Kieselsäure ungelöst

zurückbleiben. Wenn man mit nicht sehr grofsen Mengen in ziemlich grofsen Gefäfsen arbeitet, so findet keine wahrnehmbare Temperaturerhöhung statt, und es ist keine Entwickelung von Wasserstoffgas zu bemerken, so dafs das Eisen und der Kiesel sich nur auf Kosten der atmosphärischen Luft, und nicht auf Kosten des Wassers oxydiren. Die Erfahrung hat auch bewiesen, dafs man nach dieser Methode die gröfste Menge von Kohle aus dem Eisen erhält.

Zu der Operation sind acht Tage nöthig, wenn man mit ungefähr 10 Grammen des kohlehaltigen Eisens arbeitet; sie ist indessen desto schneller beendet, je feiner das Eisen gepulvert worden ist. Wenn das Eisen sehr spröde ist, wie das weifse Gufseisen und der gehärtete Stahl, so stöfst man es in einem Mörser von Gufseisen; man siebt es und reibt es in einem Agatmörser. Ist hingegen das Eisen mehr oder weniger geschmeidig, wie das graue Roheisen, so verwandelt man es in Feilspähne, wozu man sich indessen einer sehr harten und feinen Feile bedienen mufs. Man legt dann ungefähr 10 Grammen der Eisenfeile in eine weite Abdampfschale von Porcellan, befeuchtet sie mit Wasser und läfst das Ganze ruhig stehen. Am andern Morgen findet man das Eisen mit einer grofsen Menge von Rost bedeckt; man befeuchtet es von neuem, zerreibt es, giefst Wasser hinzu, schlämmt das gebildete Eisenoxyd ab, und läfst das nicht oxydirte Eisen sich oxydiren, indem man Sorge trägt es immer feucht zu erhalten. Wenn die Oxydation vollendet ist, so setzt man zu allen Flüssigkeiten und den Eisenoxydabsätzen Chlorwasserstoffsäure im Uebermaafse, dampft Alles beinahe bis zur Trocknifs ab, behandelt den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure und wäscht ihn aus. Es ist gut, denselben nach dem Trocknen beim Ausschlufs der Luft zu erhitzen und dann zu wägen. Man glüht ihn darauf in einem kleinen Platintiegel beim Zutritt der Luft so lange, bis alle Kohle verbrannt ist, und wägt den

den Rückstand; man findet dann die Menge der Kohle durch den Verlust. Der Rückstand ist Kieselsäure. Enthält diese Schuppen von Graphit, so kocht man sie mit einer Kaliauflösung, welche die Kieselsäure auflöst und den Graphit ungelöst zurückläfst.

Eine sehr kleine Menge einer Säure beschleunigt die Oxydation des Eisens durch die Luft sehr; da indessen dadurch etwas Wasserstoffgas entwickelt wird, so entsteht ein kleiner Verlust an Kohle, und man mufs sie daher nicht anwenden. Aber man kann zu dem Wasser, welches zum Anfeuchten des Eisens gebraucht wird, etwas Chlornatrium setzen, wodurch die Oxydation ohne die geringste Wasserstoffgasentwickelung beschleunigt wird.

Bei der Bestimmung des Kohlengehalts des Eisens mufs durchaus berücksichtigt werden, in welchem Zustande sich die Kohle im Eisen befindet. In den grauen Arten des Roheisens ist, nach Karsten, ein Theil der Kohle chemisch mit dem Eisen zu Kohleneisen verbunden, ein anderer Theil der Kohle aber als reine krystallinische Kohle (Graphit) mit dem Eisen nur mechanisch vereinigt. Man glaubte früher, dafs der Graphit eine chemische Verbindung von wenigem Eisen mit vieler Kohle sei, doch ist jetzt durch Karsten ausgemacht, dafs er aus reiner Kohle besteht. Um nun die Menge des Graphits in einem Roheisen auszumitteln, löst man, nach Karsten (dessen Handbuch der Eisenhüttenkunde, Th. I. S. 370.), eine gewogene Menge von diesem in Salpetersäure, zu welcher etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist, auf. Der Rückstand enthält dann die krystallinische Kohle (Graphit) und eine extractivstoffartige Kohlenverbindung, die von der Kohle des Kohleneisens herrührt; auch findet man darin noch Kieselsäure und einige Oxyde, deren Metalle mit dem Eisen verbunden waren. Man übergiefst den Rückstand mit einer Auflösung von reinem Kali, wodurch die extractivstoffartige Kohlenverbindung, und auch die Kieselsäure,

wenn diese vorhanden ist, aufgelöst wird; der Graphit wird hingegen nicht davon angegriffen. Nach dem Aussüfsen kann man den Rückstand noch mit Chlorwasserstoffsäure behandeln, um ihn vollkommen zu reinigen; er wird darauf ausgewaschen, getrocknet und gewogen. — Hat man nun durch Chlorsilber den ganzen Gehalt an Kohle in einem andern Theile des Eisens bestimmt, so braucht man nur die Menge des Graphits hiervon abzuziehen, um die Menge der Kohle zu erfahren, welche mit dem Eisen zu Kohleneisen chemisch verbunden war. Es ist hier indessen zu berücksichtigen, dafs die durch Chlorsilber ausgeschiedene Kohle noch Kieselsäure und andere Substanzen enthalten kann, die quantitativ bestimmt und vom Gewichte der Kohle abgezogen werden müssen.

Da in den kohlehaltigen Eisenarten die andern Bestandtheile in noch kleinerer Menge, als die Kohle, enthalten sind, und da es auch oft von Wichtigkeit sein kann, die Menge derselben genau zu wissen, so ist es gut, zur Bestimmung eines jeden dieser Bestandtheile eine eigene Untersuchung zu unternehmen.

Der Gehalt an Schwefel ist, nach Karsten (dessen Eisenhüttenkunde, Th. I. S. 408.), auch bei dem rothbrüchigsten Eisen so unbedeutend, dafs er, nach Oxydation des Eisens durch Königswasser, durch Auflösungen von Baryterdesalzen nicht mit Zuverlässigkeit ausgemittelt werden kann. Um daher den Gehalt an Schwefel zu bestimmen, ist es besser, das Eisen in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die ganze Schwefelmenge desselben als Schwefelwasserstoffgas zu verflüchtigen. Zu dieser Untersuchung kann man eine Quantität von 5 Grammen Eisen anwenden, welches bis zur Gröfse eines Hirsekorns zerstückt wird. Man löst es in einem solchen Apparate, wie S. 358. abgebildet ist, ohne Wärme dabei anzuwenden, langsam auf. In den Flaschen befindet sich eine metallische Auflösung, am besten Kupferchloridauf-

lösung. Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases erfolgt bei sehr langsamer Entwickelung desselben schon in der ersten Flasche vollständig; es ist daher nicht nöthig, mehr als zwei Flaschen mit dem Apparate in Verbindung zu bringen. Es erfordern die Roheisenarten 10 bis 14 Tage, die Stahlarten 8 bis 10 Tage, und die Stabeisenarten 3 bis 4 Tage zur vollständigen Auflösung. Um das Schwefelwasserstoffgas, welches nach vollendeter Auflösung noch in der Entbindungsflasche enthalten sein könnte, vollständig von der metallischen Auflösung absorbiren zu lassen, vertreibt man es durch Kohlensäuregas auf die Weise, wie es S. 359. gezeigt worden ist, aus der Entbindungsflasche.

Um den Phosphorgehalt des kohlehaltigen Eisens zu bestimmen, löst man eine neue Menge desselben in Salpetersäure, und zwar in der Wärme, auf; es wird dadurch der Phosphor in Phosphorsäure verwandelt. Man kann zwar, statt in Salpetersäure, das Eisen in Königswasser auflösen, doch ist dies nicht so gut. Eine Quantität von 3 Grammen Eisen ist zu dieser Untersuchung hinreichend. Die Auflösung wird in einer Porcellanschale bis zur Trocknifs abgedampft, und in derselben so stark wie möglich erhitzt. Die trockene Masse mengt man in einem Platintiegel mit dem drei- bis vierfachen Gewicht an kohlensaurem Kali, und glüht sie hiermit. Die geglühte Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt; hierin löst sich phosphorsaures Kali und das überschüssig zugesetzte kohlensaure Kali auf, während das Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt und abfiltrirt wird. Enthält nun die zur Untersuchung angewandte Eisenart Schwefel, so befindet sich in der vom Eisenoxyde abfiltrirten Flüssigkeit auch schwefelsaures Alkali. Bei Gegenwart von Mangan enthält die Auflösung auch mangansaures Kali; dies wird indessen durch längere Digestion zersetzt, und es scheiden sich braune Flocken von Manganoxyd ab. Die filtrirte Auflösung wird mit Salpeter-

säure vorsichtig übersättigt, und kann zur Abscheidung von aufgelöster Kieselsäure, wenn Kiesel in dem Eisen enthalten war, bis zur Trocknifs abgedampft werden. Die trockene Masse wird mit Salpetersäure befeuchtet und nach einiger Zeit mit Wasser übergossen, wovon die Kieselsäure ungelöst bleibt. Die Auflösung versetzt man mit Ammoniak, wodurch, bei Gegenwart von Aluminium im Eisen, basisch phosphorsaure Thonerde gefällt wird. Die alkalische Flüssigkeit macht man hierauf durch Essigsäure sehr schwach sauer, und fällt die Phosphorsäure durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd. Das entstandene phosphorsaure Bleioxyd wird auf die Weise behandelt, wie es S. 401. gezeigt worden ist. Man mufs hierbei darauf Rücksicht nehmen, dafs bei Gegenwart von Schwefel in dem zur Untersuchung angewandten Eisen, neben dem phosphorsauren Bleioxyde, auch schwefelsaures Bleioxyd gefällt werden kann. Da man aber in diesem Falle schon durch einen andern Versuch die Menge des Schwefels bestimmt hat, so kann man leicht berechnen, wie viel schwefelsaures Bleioxyd hierbei gefällt wird, und diese Menge von der des erhaltenen phosphorsauren Bleioxyds abziehen. Bestimmt man daher die Menge des Bleioxyds, so weifs man, wie viel davon mit Schwefelsäure, und wie viel mit Phosphorsäure verbunden war.

Diese Methode, den geringen Gehalt an Phosphor im Eisen, oder vielmehr von Phosphorsäure in der salpetersauren Auflösung aufzufinden, ist der vorzuziehen, nach welcher die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, und die Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt wird; hierbei kann man einen sehr geringen Gehalt an Phosphorsäure sehr leicht übersehen, wenn man das Ganze nicht hinlängliche Zeit mit dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak hat digeriren lassen.

Sollte Chrom in dem zur Untersuchung angewandten kohlehaltigen Eisen enthalten sein, so kann die Menge desselben auf eine ähnliche Weise, wie die des Phos-

phors, bestimmt werden. Durch Glühen mit kohlensaurem Kali wird chromsaures Kali gebildet, das sich, wie das phosphorsaure Kali, im Wasser auflöst. Die fernere Behandlung ist die nämliche; man erhält chromsaures Bleioxyd und, wenn Phosphor zugleich zugegen ist, phosphorsaures Bleioxyd, das durch chromsaures Bleioxyd gelblich gefärbt ist. Nach dem Wägen behandelt man den Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, wodurch phosphorsaures Bleioxyd und Chlorblei ungelöst bleiben, während Chromoxyd aber aufgelöst wird; es wird dies aus der abfiltrirten Flüssigkeit, nach Verdampfung des Alkohols durch Ammoniak, gefällt.

Sollte das Eisen Vanadin enthalten, so schmilzt man es, nach Sefström (Poggendorff's Annalen, Bd. XXI. S. 47.), im zertheilten Zustande mit Salpeter, und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, welches vanadinsaures Kali auflöst. Man fällt, nachdem die Flüssigkeit neutralisirt worden ist, die Vanadinsäure durch essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd, bringt den Niederschlag auf ein Filtrum und süfst ihn aus. Er enthält gewöhnlich noch Phosphorsäure, auch Thonerde und Zirconerde. Man übergiefst ihn mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, setzt etwas Alkohol hinzu, und stellt das Gemenge auf einige Stunden in eine Temperatur, die fast bis zum Sieden geht. Die blaue Lösung von chlorwasserstoffsaurem Vanadinoxyd und den übrigen Substanzen wird abgedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt, um das Vanadinoxyd in Vanadinsäure zu verwandeln, die man mit kohlensaurem Kali sättigt; man dampft die Auflösung ab, und glüht die Salzmasse in einem Platintiegel, bis sie geschmolzen ist. Darauf löst man sie in möglichst wenigem Wasser, und legt ein Stück Chlorwasserstoff-Ammoniak in die Auflösung. Während dies sich löst, bildet sich vanadinsaures Ammoniak, welches niederfällt. Man bringt es auf ein Filtrum, wäscht es, zur Entfernung der Phosphorsäure,

mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak, und nimmt dasselbe durch Weingeist fort. Das vanadinsaure Ammoniak wird durch Glühen in Vanadinsäure verwandelt, deren Gewicht bestimmt wird.

Der Gehalt an Kiesel im Eisen mufs theils als Kieselsäure in dem Rückstande bei der Auflösung, theils in der sauren Auflösung selbst aufgesucht werden.

Ein Gehalt von Titan, der, wenn er vorkommen sollte, nur höchst gering sein wird, da sich das Titan nicht mit dem Eisen zu legiren scheint, kann auf keine andere Weise abgeschieden werden, als wenn man die salpetersaure Auflösung so behandelt, wie es S. 251. angegeben ist.

Um den Mangangehalt in den Eisenarten zu bestimmen, verfährt man mit der Auflösung des Eisens auf die Weise, wie es S. 78. gezeigt worden ist. Es ist bei der so sehr überwiegenden Menge des Eisenoxyds in der Auflösung nicht schwierig, selbst einen kleinen Mangangehalt genau zu bestimmen. — Auf ähnliche Weise wird die Talkerde im Eisen bestimmt, welche als Magnesium darin enthalten ist.

Bestimmung des Kohlenoxyds. — Von den Oxyden der Kohle hat man das Kohlenoxyd nur selten zu bestimmen. Die quantitative Bestimmung desselben geschieht auf die Weise, dafs man es durch Detonation mit Sauerstoffgas in Kohlensäuregas verwandelt, und aus dem Volum, oder aus dem Gewichte dieses Gases, die Menge des Kohlenoxydgases berechnet. Hat man das Volum einer hinreichenden Quantität des zur Untersuchung angewandten Kohlenoxydgases über Quecksilber in einer graduirten Röhre, in welcher eine Verpuffung durch den elektrischen Funken geschehen kann, genau bestimmt, so bringt man, dem Volum nach, etwas mehr als halb so viel Sauerstoffgas hinzu, und leitet durch das Gasgemenge einen elektrischen Funken. War das Kohlenoxydgas sehr rein, so giebt ein Volum Kohlenoxydgas

ein Volum Kohlensäuregas. War daher genau zu einem Volum Kohlenoxydgas ein halbes Volum Sauerstoffgas gesetzt worden, so beträgt das Volum des Gases nach der Detonation ein Volum. Um aber mit gröſserer Genauigkeit die Menge des entstandenen Kohlensäuregases zu erfahren, bestimmt man nach der Detonation zuerst das Volum des Gases; hierauf befestigt man eine kleine Stange von Kalihydrat, das sehr schwach benetzt worden ist, an einen dünnen eisernen Draht, wozu man gewöhnlich feinen geglühten eisernen Klaviersaitendraht nimmt, und bringt sie durch das Quecksilber in das Gas. Das Kohlensäuregas wird vom Kali absorbirt; in dem Maaſse, daſs hierdurch das Quecksilber höher in die Röhre steigt, schiebt man auch den Draht mit dem Kali höher in die Röhre, so daſs dies sich immer über der Quecksilberfläche befindet. Wenn keine Absorption mehr statt findet, zieht man das Kali durch den Draht heraus, und bestimmt genau das Volum des übriggebliebenen Gases. Auf diese Weise findet man genau das Volum des Kohlensäuregases, wodurch man leicht die Menge des Kohlenoxydgases bestimmen kann. Das übriggebliebene Gas besteht, wenn das untersuchte Kohlenoxydgas rein war, aus Sauerstoffgas, das immer in einem Ueberschusse hinzugesetzt werden muſs. Was übrigens die Vorsichtsmaaſsregeln betrifft, die bei diesem Versuche nicht vernachlässigt werden müssen, so sind es die, welche überhaupt bei der quantitativen Bestimmung der Gasarten beobachtet werden müssen, und welche in dem 53sten Abschnitt dieser Abtheilung, wo von der Analyse der meisten Gasarten die Rede sein wird, umständlich werden angegeben werden.

Bestimmung der Oxalsäure. — Die quantitative Bestimmung der zweiten Oxydationsstufe der Kohle, der Oxalsäure, geschieht am besten auf die Weise, daſs man sie durch eine Kalkerdeauflösung als oxalsaure Kalkerde fällt. Ist daher die Oxalsäure in einer Flüssigkeit

aufgelöst, so sättigt man die Auflösung so genau wie möglich durch Ammoniak und verdünnt sie mit Wasser. Hierauf setzt man zu derselben die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes, wozu sich in den meisten Fällen eine Auflösung von Chlorcalcium am besten eignet; die entstandene oxalsaure Kalkerde wird ausgesüfst. Man könnte wohl aus dem Gewichte derselben das der Oxalsäure berechnen; da es aber schwer hält, durch Trocknen das Wasser der oxalsauren Kalkerde vollständig zu vertreiben, und da es sehr unsicher ist, sie mit ihrem Wassergehalte zu bestimmen, so ist es am besten, die oxalsaure Kalkerde durch Glühen in kohlensaure Kalkerde zu verwandeln, und aus dem Gewichte derselben das der Oxalsäure zu bestimmen. Die Verwandlung der oxalsauren Kalkerde in kohlensaure geschieht auf die Weise, wie es S. 20. angegeben worden ist. — Man mufs bei der Fällung der oxalsauren Kalkerde darauf sehen, dafs die Flüssigkeit nicht freies Ammoniak enthält, weil dann nach einiger Zeit beim Zutritt der Luft, aufser der oxalsauren Kalkerde, auch noch kohlensaure Kalkerde gefällt wird.

Die Bestimmung der Oxalsäure in den im Wasser auflöslichen oxalsauren Salzen geschieht auf dieselbe Weise. Hat man ein neutrales oxalsaures Salz zu untersuchen, so wird es blofs in Wasser aufgelöst und durch die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes gefällt. Hat man ein saures Salz, so wird die Auflösung desselben vorher mit Ammoniak genau gesättigt.

Da die neutralen oxalsauren Salze des Kali's und Natrons, so wie die der Baryterde, Strontianerde und selbst auch der Kalkerde, durch Glühen in neutrale kohlensaure Salze verwandelt werden, so kann man die Menge der Oxalsäure darin sehr leicht erfahren; man braucht nur eine gewogene Quantität davon zu glühen, und die Menge des entstandenen kohlensauren Salzes zu bestimmen, woraus sich dann die Menge der Oxalsäure und die des Krystallisationswassers leicht berechnen läfst. — Andere oxal-

saure Salze können auf diese Weise nicht untersucht werden. Einige von ihnen entwickeln beim Glühen ein Gemenge von Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, indem die Base des Salzes rein zurückbleibt, andere geben nur Kohlensäuregas, indem die Base reducirt und als Metall zurückbleibt; doch sind diese Zersetzungen nicht so vollständig, dafs man durch die Menge des erhaltenen Kohlensäuregases genau die der Oxalsäure bestimmen kann.

Enthält eine unlösliche oder schwerlösliche oxalsaure Verbindung Wasser, und will man die Menge der Oxalsäure unmittelbar bestimmen, so kann man in den meisten Fällen das oxalsaure Salz dadurch zerlegen, dafs man es hinlängliche Zeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali kocht. Wenn die Base mit der Kohlensäure eine unlösliche Verbindung bildet, so bleibt diese ungelöst zurück, während die Oxalsäure sich mit Kali verbindet und auflöst. Die Auflösung wird genau durch Chlorwasserstoffsäure gesättigt, und die Oxalsäure durch die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes gefällt.

Da die Oxalsäure in allen oxalsauren Salzen durch concentrirte Schwefelsäure in ein Gemenge von gleichen Volumen von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas zerlegt wird, so kann man hierauf eine Methode gründen, jene Säure in allen ihren Verbindungen genau zu bestimmen. Man legt eine gewogene Menge der oxalsauren Verbindung in ein kleines Kölbchen, oder in ein kleines Reagensglas, das mit einem Korke luftdicht verschlossen wird, durch welchen eine gebogene feine Röhre (Thermometerröhre) geht. Man übergiefst die oxalsaure Verbindung mit einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure, verschliefst sie sogleich mit dem Korke, und bringt die Gasableitungsröhre unter einen graduirten Cylinder, welcher mit Quecksilber angefüllt ist. Man erhitzt darauf das Glas, erst langsam, damit während der begonnenen Gasentwickelung die schäumende Flüssigkeit nicht in die Röhre steigt, darauf stärker, damit etwas Schwefelsäure anfängt sich zu verflüchtigen und durch

die Röhre in den graduirten Cylinder steigt. Sodann läfst man das Ganze vollständig erkalten, wodurch allmählig Quecksilber anfängt durch die Röhre in das Glas zu steigen, und nach dem gänzlichen Erkalten (welches man sehr beschleunigen kann, wenn man das Kölbchen von aufsen mit etwas Aether benetzt) ist der ganze Raum des Glases und der Röhre entweder vollständig mit Quecksilber und der rückständigen Schwefelsäure angefüllt, oder es sind einige unbedeutende Blasen Gas durch die Dämpfe der Schwefelsäure nicht vollständig in den graduirten Cylinder übergetrieben worden und zurückgeblieben.

In dem graduirten Cylinder bestimmt man die Menge des Kohlensäuregases auf eine Weise, wie es weiter unten, bei der Bestimmung der Kohlensäure, wird gezeigt werden. Aus dem Gehalte der Kohlensäure berechnet man den der Oxalsäure nach den Tabellen.

Man kann annehmen, dafs, wenn man das Volum des Kohlensäuregases bestimmt, dasselbe trocken ist, indem die Feuchtigkeit wohl durch die Schwefelsäure ganz absorbirt wird.

Bestimmung der Kohlensäure. — Die Bestimmung der dritten Oxydationsstufe der Kohle, der Kohlensäure, kommt sehr häufig vor; sie geschieht auf verschiedene Weise. Hat man Kohlensäure im gasförmigen Zustande, und will man die Menge derselben bestimmen, so mifst man zuerst in einer graduirten Glasröhre das Volum derselben genau über Quecksilber; hierauf befestigt man eine kleine Stange von Kalihydrat, die schwach befeuchtet worden ist, an einen geglühten Klaviersaitendraht von Eisen, und bringt sie durch das Quecksilber in die Röhre. Die Kohlensäure wird von dem Kali sehr langsam absorbirt; wenn keine Absorption nach 24 Stunden mehr statt findet, zieht man den Draht mit dem Kali aus der Röhre, und bestimmt genau das Volum des nicht absorbirten Gases, wodurch sich das des Kohlensäuregases ergiebt. Aus dem Volum des absorbirten Kohlen-

säuregases bestimmt man das Gewicht desselben nach Methoden, welche im letzten Abschnitte dieses Werkes werden angegeben werden.

Ist hingegen das Kohlensäuregas in einer grofsen, nicht graduirten Glasglocke über Quecksilber enthalten, so legt man etwas Kalihydrat in ein kleines Gläschen, überbindet dies mit Handschuhleder, und schiebt es, wenn es genau gewogen worden ist, an einem geglühten eisernen Klaviersaitendraht befestigt, durch das Quecksilber in die Glocke. Es wird die Kohlensäure langsam absorbirt; wenn nach längerer Zeit die Absorption aufgehört hat, zieht man das Gläschen mit dem Drahte aus der Glocke, reinigt es von den anhängenden Quecksilberkügelchen, und wägt es. Die Gewichtszunahme zeigt die Menge der absorbirten Kohlensäure an. — Es versteht sich, dafs bei Anwendung dieser Methoden das Kohlensäuregas nicht mit solchen Gasarten gemengt sein darf, welche von dem Kalihydrat auch absorbirt werden.

Wenn die Kohlensäure in festen Substanzen enthalten ist, so richtet sich die quantitative Bestimmung derselben gewöhnlich darnach, ob sie sich durch Glühen leicht von den mit ihr verbundenen Basen trennen läfst oder nicht. Die meisten Verbindungen der Kohlensäure sind von der Art, dafs sie beim Glühen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge die Kohlensäure vollständig verlieren. Es läfst sich daher in solchen Verbindungen die Menge der Kohlensäure sehr genau durch den Glühverlust bestimmen, wenn nicht aufser der Kohlensäure zugleich noch andere flüchtige Bestandtheile zugegen sind. In den Verbindungen der Kohlensäure mit allen eigentlichen Metalloxyden, so wie auch in denen mit der Talkerde, kann auf diese Weise der Gehalt an Kohlensäure bestimmt werden; es bleibt dann das Metalloxyd oder die Talkerde rein zurück. Wenn das Metalloxyd sehr leicht reducirbar ist, wie z. B. Bleioxyd, Cadmiumoxyd u. s. w., so geschieht das Glühen in einem gewo-

genen kleinen Porcellantiegel; ist dies hingegen nicht der Fall, so nimmt man dazu einen Platintiegel.

Einige kohlensaure Verbindungen, die zwar beim Glühen ihren Gehalt an Kohlensäure leicht verlieren, deren Metalloxyde aber während dessen durch den Zutritt der Luft höher oxydirt werden, wie z. B. kohlensaures Eisenoxydul, kohlensaures Manganoxydul und kohlensaures Kobaltoxyd, müssen auf eine andere Weise untersucht werden. Man kann sie in der Atmosphäre einer Gasart glühen, in welcher die Metalloxyde sich nicht höher oxydiren können. Hierzu eignen sich von den Gasarten, die man sich leicht verschaffen kann, nur Stickstoffgas und Kohlensäuregas, da die andern auf die Metalloxyde einwirken, und sie entweder reduciren, oder andere Verbindungen mit ihnen bilden. Da es mit Umständen verknüpft ist, einen Strom von Stickstoffgas über die gewogene Verbindung, während sie geglüht wird, zu leiten, so bedient man sich des Kohlensäuregases dazu, obgleich in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas die Kohlensäure durch Glühen schwerer aus ihren Verbindungen ausgetrieben wird, als in der Atmosphäre einer jeden andern Gasart.

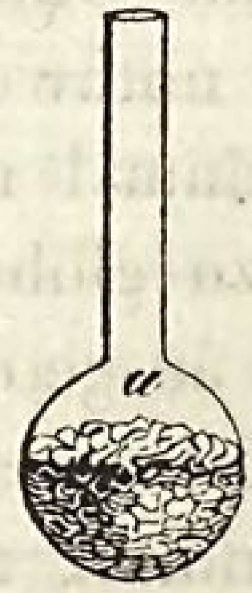
Es wird zu dieser Operation ein Apparat angewandt, wie er S. **116.** abgebildet ist. Die zu untersuchende Verbindung wägt man in der Glaskugel *g*, und verbindet sie mit einer Entbindungsflasche. In dieser wird ein Strom von Kohlensäuregas, aus Kreide und verdünnter Salpetersäure, oder auch aus verdünnter Schwefelsäure, entwickelt; um dieses Gas zu trocknen, leitet man es durch eine Röhre, in welcher sich Chlorcalcium befindet. Wenn der ganze Apparat sich mit Kohlensäuregas angefüllt hat, bringt man nach und nach die Kugel durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zum Glühen, und hält mit dem Glühen ziemlich lange an. Während des Erkaltens läfst man noch das Kohlensäuregas über die Verbindung streichen, und wägt sie dann in der Glaskugel.

Der Gewichtsverlust, der durch das Glühen entstanden ist, zeigt den Gehalt an Kohlensäure in der zur Untersuchung angewandten Verbindung an. Es ist nothwendig, nach dem Wägen die Glaskugel noch einmal mit dem Apparate zu verbinden und von Neuem zu glühen, um zu sehen, ob die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, oder ob noch ein zweiter Gewichtsverlust entsteht. Endlich mufs man die geglühte Verbindung mit etwas Wasser, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure übergiefsen, um zu sehen, ob auch hierdurch keine Entwickelung von Kohlensäuregas mehr entsteht. — Walmstedt (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXV. S. 400.) hat sich zuerst dieser Methode bedient. — Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn neben den genannten Oxyden noch andere Basen mit Kohlensäure verbunden sind, was am häufigsten statt findet, da sie selten allein mit Kohlensäure verbunden vorkommen. Nur wenn kohlensaure Kalkerde zugleich einen Bestandtheil der zu untersuchenden Verbindung ausmacht, darf diese Methode nicht angewandt werden, da durch Glühen mit der Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge die kohlensaure Kalkerde ihre Kohlensäure nicht verliert.

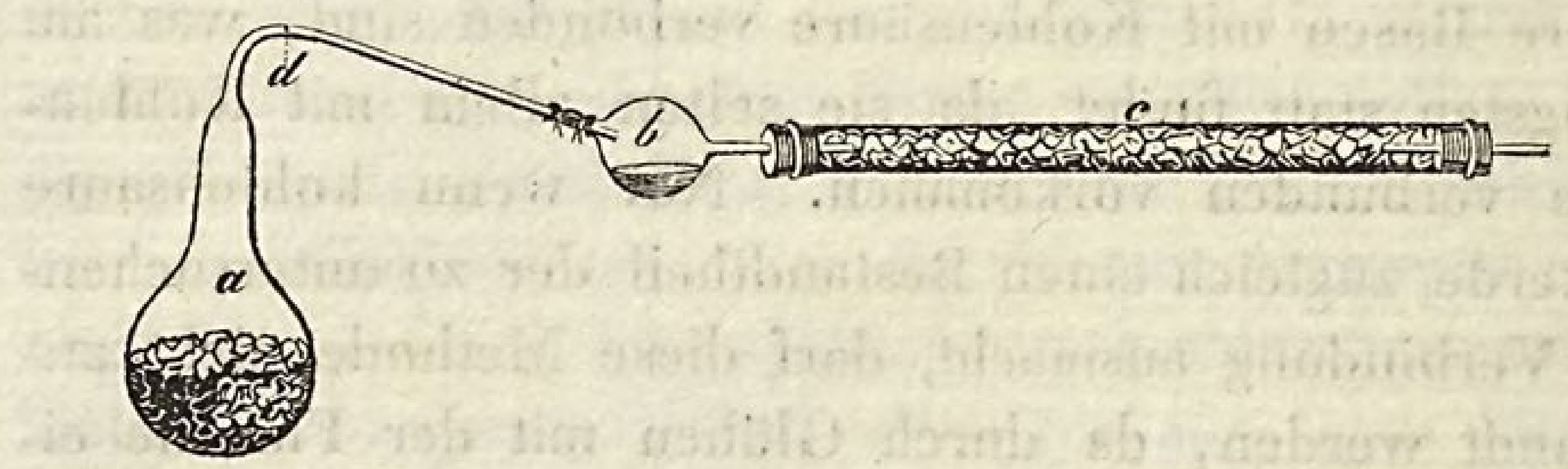
Enthält eine kohlensaure Verbindung, die ihren Gehalt an Kohlensäure durch's Glühen leicht verliert, zugleich noch Wasser, so mufs nothwendig die Quantität desselben mit bestimmt werden. Man mufs zu dem Ende die kohlensaure Verbindung in einer kleinen Retorte, welche zuerst leer, und dann mit der zu untersuchenden Verbindung gewogen worden ist, glühen, das entweichende Wasser auffangen und wägen. Wenn man die Menge desselben von dem ganzen Gewichtsverlust, den die kohlensaure Verbindung durch's Glühen erlitten hat, abzieht, so ergiebt sich die Menge der Kohlensäure in der Verbindung.

Man verfährt hierbei am besten auf folgende Weise: Man bläst zuerst an eine Glasröhre, die von starkem Glase

sein mufs, eine Glaskugel, so dafs daraus ein kleiner Kolben entsteht, der beistehende Figur *a* hat.



Wenn man das Gewicht desselben bestimmt hat, legt man so viel von der kohlensauren Verbindung in die Kugel, wie man zur Untersuchung anwenden will; hierauf wägt man das Ganze, und erfährt dadurch die Menge der Verbindung, die zum Versuche angewandt wird. Man zieht nun die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so dafs dadurch die Form einer kleinen Retorte entsteht, wie die unten stehende Figur *a* zeigt. Diese wird darauf wieder gewogen, und



dann durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Vorlage *b* in Verbindung gesetzt; die Spitze der Vorlage *b* geht in eine kleine Glasröhre *c*, welche mit Chlorcalcium gefüllt ist. Die Vorlage *b* und die Röhre *c* werden mit der Cautschuckröhre vor dem Versuche gewogen. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die Kugel *a* längere Zeit hindurch durch eine Spirituslampe. Der gröfste Theil des entweichenden Wassers sammelt sich in der Vorlage *b*; ein Theil davon wird als Dampf weiter geführt und durch das Chlorcalcium der Röhre *c* vollständig absorbirt. Wenn die Glaskugel *a* von sehr starkem Glase ist, so kann man eine solche Hitze geben, dafs die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird. Nach dem Erkalten schneidet man die Spitze der Retorte bei *d* ab, weil ein Wassertropfen an dem Ende der Spitze hän-

gen bleibt, und wägt die Vorlage *b* mit der Röhre *c* und der Spitze, doch wartet man so lange damit, bis das schwerere Kohlensäuregas durch atmosphärische Luft verdrängt worden ist. Hierauf trocknet man die Spitze und wägt sie allein. Die Gewichtszunahme, welche die Vorlage *b* und die Röhre *c* erhalten haben, besteht, nach Abzug des Gewichtes der getrockneten Spitze, aus Wasser. Man wägt nun noch die Retorte *a*, und rechnet das Gewicht der Spitze hinzu. Durch den Gewichtsverlust erfährt man die Menge des Wassers und der Kohlensäure gemeinschaftlich. Da nun die Menge des erhaltenen Wassers bekannt ist, so ergiebt sich dadurch die Menge der Kohlensäure von selbst.

Da aus wasserhaltigen kohlensauren Verbindungen das Wasser leichter als die Kohlensäure durch eine nicht sehr bedeutende Hitze vollständig ausgetrieben wird, und da oft durch eine sehr starke Hitze die Kohlensäure doch nicht vollständig verjagt wird, so ist es besser, auf die so eben beschriebene Weise die Menge des Wassers allein zu bestimmen. Um dann die gemeinschaftliche Menge des Wassers und der Kohlensäure zu erfahren, glüht man eine gewogene Quantität der Verbindung im Platintiegel. Man kann auch die Menge der Kohlensäure für sich allein bestimmen; dies geschieht dann auf die Weise, wie es gleich weiter unten wird beschrieben werden.

In den Verbindungen der Kohlensäure mit den feuerbeständigen Alkalien, so wie mit der Baryterde, der Strontianerde, und selbst auch mit der Kalkerde, kann die Kohlensäure nicht durch Glühen verjagt werden; denn auch die kohlensaure Kalkerde verliert ihren Kohlensäuregehalt durch starkes Glühen im Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nicht vollständig. Um in diesen Verbindungen den Gehalt an Kohlensäure zu bestimmen, treibt man die Kohlensäure durch andere stärkere Säuren aus; eine Methode, welche auch bei allen übrigen kohlensauren Verbindungen anwendbar ist.

Man verfährt hierbei auf verschiedene Weise. Hat man in einer festen kohlensauren Verbindung die Menge der Kohlensäure zu bestimmen, so bringt man eine gewogene Menge davon in eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre, welche über Quecksilber steht. Hat man die kohlensaure Verbindung im pulverförmigen Zustande, so wickelt man eine gewogene Menge davon in feines Filtrirpapier fest ein, und bringt sie ebenfalls in den mit Quecksilber gefüllten graduirten Cylinder. Man bringt darauf in den Cylinder eine flüssige Säure, welche die Kohlensäure sogleich aus der Verbindung austreibt. Man wählt in den meisten Fällen dazu Chlorwasserstoffsäure von mäfsiger Stärke, und wendet davon eine überschüssige Menge an. Man giefst die Säure in ein kleines Reagensglas, das man ganz damit anfüllt, und das man mit dem Daumen verschliefsen kann. So verschlossen bringt man es in das Quecksilber unter dem Cylinder, und läfst die Säure in denselben treten. In der Säure hat man vorher etwas kohlensaures Natron aufgelöst, um sie mit Kohlensäure zu sättigen, damit sie nichts von der Kohlensäure der zu untersuchenden Verbindung absorbiren kann. — Wenn die Säure die Verbindung vollständig zersetzt hat, und das entstandene Kohlensäuregas sich nicht vermehrt, bestimmt man das Volum desselben nach Vorschriften, die im letzten Abschnitte dieses Werkes werden angegeben werden.

Eine zweite Methode, die Kohlensäure in ihren Verbindungen zu bestimmen, ist, dafs man eine gewogene Menge derselben durch eine gewogene Menge einer Säure zersetzt, und nach vollständiger Zersetzung die entwichene Kohlensäure durch den Gewichtsverlust findet.

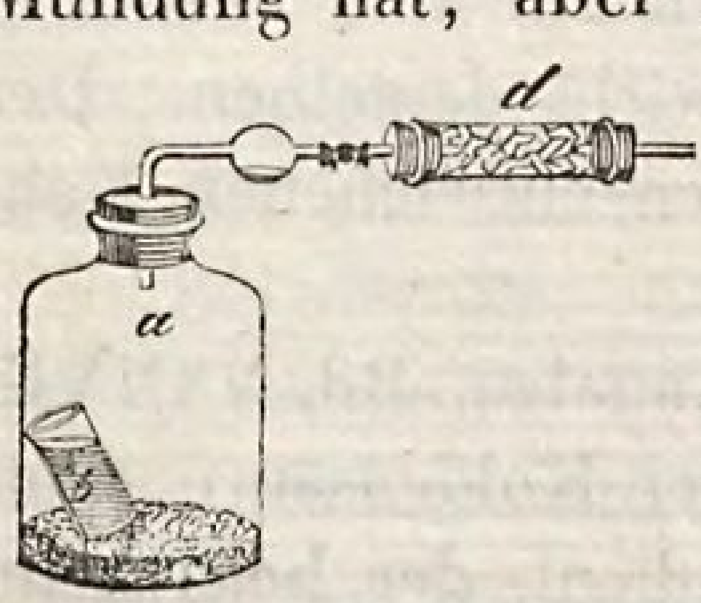
Um die quantitative Bestimmung der Kohlensäure auf diese Weise zu bewerkstelligen, braucht man nur auf einer Wage, welche bei einer etwas starken Belastung noch für kleine Gewichtsmengen empfindlich ist, in irgend einem Glase eine hinreichende Menge der Säure abzuwägen, die

zur

zur Zersetzung angewandt werden soll, und eine gewogene Menge der kohlensauren Verbindung hineinzubringen. Wenn man Sorge getragen hat, dafs durch ein concaves Glas, welches über das Gefäfs gelegt worden ist, Nichts durch's Versprützen hat verloren gehen können, so giebt nach vollständiger Zersetzung der Gewichtsunterschied die Menge der Kohlensäure an.

Es ist dies indessen keine Methode, die ein sehr genaues Resultat geben kann. Da es oft sehr lange dauert, bis die Zersetzung vollständig bewirkt worden ist, so kann sich leicht etwas von der zur Zersetzung angewandten Säure verflüchtigen; oder wenn diese schwer flüchtig, aber in einem verdünnten Zustande ist, so kann etwas vom Wasser derselben verdunsten. Einen noch gröfseren Verlust erhält man auf diese Weise, wenn man eine gelinde Wärme anwenden mufs, um die Zersetzung zu bewirken, wie dies manchmal der Fall ist. Man wendet daher diese Methode vorzüglich nur dann an, wenn man die Kohlensäure in einer Auflösung bestimmen will. Man tarirt diese, so wie die anzuwendende Säure, giefst alsdann eine der Flüssigkeiten vorsichtig zur andern, und bestimmt durch den Gewichtsverlust, doch erst nach längerer Zeit, die Menge der Kohlensäure. Zur Bestimmung der Kohlensäure zu technischen Zwecken ist diese Methode oft recht zweckmäfsig.

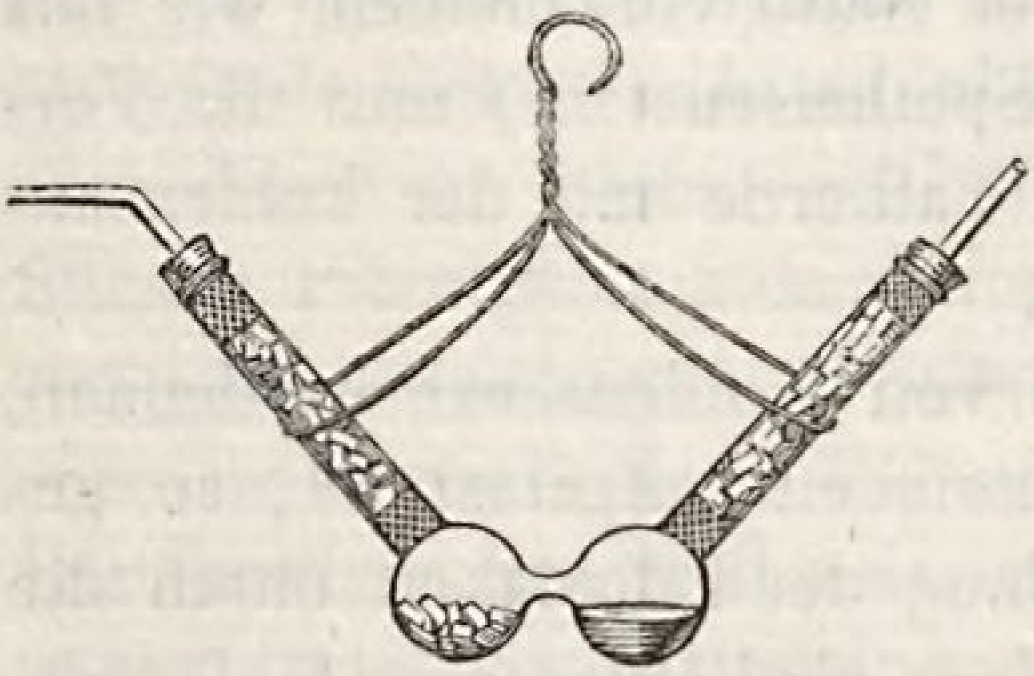
Um allen Verlust bei wissenschaftlichen Untersuchungen bei Bestimmung der Kohlensäure ganz zu vermeiden, richtet man den Versuch auf folgende Weise ein: Man legt in eine Flasche *a*, die eine ziemlich weite Mündung hat, aber mit einem Korke verschlossen werden kann, eine abgewogene Menge der zur Untersuchung bestimmten kohlensauren Verbindung, und bringt dann zugleich durch die Mündung ein kleines Gefäfs *b* mit einer zur Zersetzung der Substanz



hinreichenden Menge von Chlorwasserstoffsäure, oder einer andern Säure, welche aber noch nicht mit der kohlensauren Verbindung in Berührung kommen darf. Dies geschieht am besten dadurch, dafs man ein Stück einer Barometerröhre, die einen weiten Durchmesser hat und an einem Ende zugeschmolzen ist, mit der Säure füllt, und das Ganze an die eine Wand der Flasche *a* lehnt. Die Flasche wird darauf mit einem Korke verschlossen, durch welchen eine Gasentbindungsröhre geht; die Gasentbindungsröhre ist durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Röhre *d*, die mit Chlorcalcium angefüllt ist, verbunden. Es wird nun das Ganze auf einer Waage, die bei einer ziemlich grofsen Belastung noch für sehr kleine Gewichte empfindlich ist, gewogen, oder vielmehr nur tarirt. Ist dies geschehen, so bewegt man die Flasche *a*, um das kleine Gefäfs *b*, in welchem die Säure enthalten ist, umzuwerfen. Die Säure kommt dann mit der kohlensauren Verbindung in Berührung und bewirkt die Zersetzung derselben. Alles Wasser, das durch Versprützung oder Verdampfung in anderen Apparaten verloren gehen könnte, wird durch das Chlorcalcium der Röhre *d* absorbirt. Wird die kohlensaure Verbindung schwer, und nur durch Mitwirkung von Wärme zersetzt, so kann man auch die Flasche *a* erwärmen, ohne einen Verlust befürchten zu dürfen. Ist die Zersetzung vollständig erfolgt, so nimmt man vorsichtig auf kurze Zeit den Kork ab, damit das Kohlensäuregas, welches noch in der Flasche *a* enthalten ist, sich mit atmosphärischer Luft mengen und durch diese ausgetrieben werden kann. Man verschliefst dann wieder die Flasche und bestimmt, doch erst am andern Tage, das Gewicht derselben. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der entwichenen Kohlensäure an.

Fritsche (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVII. S. 304.) hat sich zur Bestimmung der Kohlensäure eines andern zweckmäfsigen Apparates bedient, der beistehend

in $\frac{1}{4}$ seiner wirklichen Gröfse abgezeichnet ist, und deshalb eine vollständige Beschreibung unnütz macht. Die doppelte Schlinge mit dem Haken ist von Platindraht, und dient dazu, den Apparat unmittelbar an den Balken der Waage zu hängen, wodurch die Waage weniger belastet wird. Man wägt zuerst den Apparat ganz leer, bringt nachher die zu untersuchende Verbindung (ist sie pulverförmig, vermittelst eines kleinen Platinlöffels) in die eine Kugel, und wägt wieder. Nun giefst man vermittelst eines langen Trichters vorsichtig die Säure in die andere Kugel, füllt beide Röhren, nachdem man sie vorher durch etwas Baumwolle von den Kugeln abgesperrt hat, mit kleinen Stückchen Chlorcalcium, legt obenauf wieder etwas Baumwolle, und setzt dann die mit kleinen Glasröhren versehene Korke auf. Jetzt wägt man den ganzen Apparat, der in diesem gefüllten Zustande höchstens 25 Grammen wiegt, und läfst hierauf vorsichtig die Säure zu der kohlensauren Verbindung fliefsen. Ist die Entwickelung der Kohlensäure beendigt, so erwärmt man die Flüssigkeit, um die zurückgehaltene Kohlensäure vollends auszutreiben, läfst den Apparat wieder ziemlich erkalten, und zieht, nachdem man mit der einen Röhre eine zweite Chlorcalcium-Röhre in Verbindung gebracht hat, durch die andere Röhre mit trocknen Lippen die noch im Apparate befindliche Kohlensäure heraus. Der Gewichtsverlust bei abermaliger Wägung giebt selbst bei sehr kleinen Mengen die Quantität der entwichenen Kohlensäure genau an.



Bei der Zersetzung der kohlensauren Verbindungen durch Säuren ist zu bemerken, dafs einige derselben sich leicht, andere hingegen weit schwerer zerlegen lassen. Manche werden erst im gepulverten Zustande durch Säu-

ren, welche nicht zu concentrirt, sondern etwas verdünnt sein müssen, bei gelinder Erwärmung leicht und vollständig zersetzt. Zu diesen Verbindungen gehören besonders einige von denen, die in der Natur vorkommen, wie das kohlensaure Eisenoxydul (Spatheisenstein) und die Verbindung der kohlensauren Talkerde mit der kohlensauren Kalkerde (Bitterspath).

Will man eine Menge von Kohlensäure bestimmen, wenn dieselbe in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, so geschieht dies vermittelst Fällung der Flüssigkeit durch die Auflösung eines Kalkerdesalzes als kohlensaure Kalkerde, oder besser durch die Auflösung eines Baryterdesalzes als kohlensaure Baryterde. Es kann dies geschehen, sowohl wenn die Kohlensäure in der Flüssigkeit aufgelöst ist, als auch, wenn dieselbe an Alkalien gebunden ist, und mit diesen einfach, anderthalbfach oder zweifach kohlensaure Salze bildet. Man setzt zu der Auflösung eine Auflösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, und dann noch freies Ammoniak, wenn freie Kohlensäure, oder anderthalbfach, oder zweifach kohlensaure alkalische Salze darin enthalten sind; der Zusatz von Ammoniak ist unnöthig, wenn man bestimmt weifs, dafs die Auflösung nur einfach kohlensaure Salze enthält. Hat man Ammoniak zu der Flüssigkeit setzen müssen, so mufs die Fällung in einer Flasche geschehen, welche luftdicht verschlossen werden kann. Nachdem der Niederschlag sich vollständig ausgeschieden hat, was erst nach mehreren Stunden der Fall ist, giefst man zuerst die klare Flüssigkeit durch's Filtrum, übergiefst den Niederschlag mit warmem Wasser, und läfst ihn, nachdem man ihn damit geschüttelt hat, wiederum sich absetzen. Wenn man dies einige Male wiederholt hat, bringt man ihn auf's Filtrum. Der Trichter mufs während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, damit sich durch den Kohlensäuregehalt derselben nicht die Quantität der ausgeschiedenen kohlensauren Erde vermehrt. Beim Auswa-

schen des Niederschlags der kohlensauren Kalkerde oder Baryterde tritt der unangenehme Umstand ein, dafs man nicht gehörig wissen kann, wann dafs Aussüfsen vollendet ist, da die kohlensaure Kalkerde und die kohlensaure Baryterde nicht durchaus unlöslich im Wasser sind. Man thut daher am besten, so lange auszusüfsen, bis die abfiltrirte Flüssigkeit kein Chlorsilber mehr in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hervorbringt, zu welcher man etwas freie Salpetersäure hinzugefügt hat. — Die kohlensaure Kalkerde wird darauf, wenn das Gewicht derselben bestimmt werden soll, aus welchem das der Kohlensäure berechnet werden kann, auf die Weise behandelt, wie es S. 20. gezeigt wurde. Die kohlensaure Baryterde hingegen kann man glühen, und das Filtrum derselben auf die gewöhnliche Weise verbrennen, ohne dafs man einen Verlust von Kohlensäure zu befürchten hat, weshalb die Anwendung des Chlorbaryums zur Fällung der Kohlensäure vor der des Chlorcalciums Vorzug verdient.

Enthält die Auflösung, in welcher die Kohlensäure bestimmt werden soll, Schwefelsäure, Phosphorsäure, oder andere Säuren, welche mit der Kalkerde schwerlösliche oder unlösliche Verbindungen bilden, so werden diese mit der kohlensauren Kalkerde gemeinschaftlich niedergeschlagen. Ist aufser Kohlensäure nur Schwefelsäure in der Auflösung, so mufs man zur Fällung, statt einer Auflösung von Chlorcalcium, sich nur des Chlorbaryums bedienen. Nach Wägung des Niederschlags behandelt man ihn mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei die schwefelsaure Baryterde ungelöst bleibt, deren Gewicht bestimmt wird. Aus dem Verluste findet sich das der kohlensauren Baryterde. — Sind andere Säuren, z. B. Phosphorsäure, in dem Niederschlage der Baryterde, so mufs in demselben, nachdem er geglüht worden ist, die Kohlensäure nach einer der Methoden, die im Vorhergehenden angeführt worden sind, bestimmt werden (S. 513. oder

S. 515.). Die Phosphorsäure wird darauf durch Bestimmung der Baryterde aus dem Verluste bestimmt (S. 410.), nachdem die Menge der Kohlensäure in demselben schon bekannt ist.

XLVII. Bor.

Bestimmung der Borsäure. — Die quantitative Bestimmung der Borsäure ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Wenn sie in einer Auflösung enthalten ist, und sich keine andere Säure, oder nur Salpetersäure neben ihr befindet, so kann die Menge derselben auf eine ähnliche Weise, wie die der Arseniksäure und Phosphorsäure, bestimmt werden; man setzt nämlich zur Auflösung eine genau gewogene Menge reinen, frisch geglühten Bleioxyds, dampft sie darauf bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale. Die Menge der Borsäure findet man dann, wenn man das Gewicht des hinzugesetzten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht.

Es gelingt nicht, die Menge der Borsäure auf die Weise zu bestimmen, dafs man die Auflösung bis zur Trocknifs abdampft; ein Theil der Borsäure verflüchtigt sich dann mit den Dämpfen des Wassers, oder besonders des Weingeistes, wenn die Borsäure in demselben aufgelöst war.

Es giebt keine Methode, in Auflösungen die Menge der Borsäure unmittelbar dadurch zu bestimmen, dafs man sie als einen unlöslichen Niederschlag fällt, und aus der Menge des Niederschlags die Menge der Säure bestimmt. Die Borsäure bildet mit keiner Base eine Verbindung, die in Wasser vollkommen unlöslich ist. Am genauesten findet man daher in borsauren Verbindungen die Menge der Borsäure auf die Weise, dafs man in einer gewogenen Quantität die Menge der Basen, oder der mit der

Borsäure verbundenen Substanzen bestimmt, und den Gehalt an Borsäure durch den Verlust findet.

Trennung der Borsäure von Metalloxyden. — Die Trennung der Borsäure von Metalloxyden, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, oder aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak vollständig gefällt werden können, geschieht auf dieselbe Weise, wie die Phosphorsäure von diesen Metalloxyden getrennt wird; die Methoden sind S. 401. und 403. angegeben.

Trennung der Borsäure vom Bleioxyd, der Kalkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man die Borsäure durch Schwefelsäure, und von der Strontianerde, der Kalkerde und dem Bleioxyde könnte man sie vielleicht auf eine ähnliche Weise trennen, wie man die Arseniksäure und die Phosphorsäure von diesen Basen trennt (S. 315. und 410.).

Trennung der Borsäure von feuerbeständigen Basen. — Es giebt eine Methode, die Borsäure von allen feuerbeständigen Basen zu trennen, wenn sich die Verbindungen derselben durch concentrirte Schwefelsäure zerlegen lassen, was bei dem allergröfsten Theile derselben der Fall ist. Nach dieser Methode, die Arfvedson angegeben hat (*Vetenskaps Academiens Handlingar*, 1822, *pag.* 93.), verfährt man so: Man mengt einen gewogenen Theil der borsauren Verbindung im fein gepulverten Zustande in einem Platintiegel, oder in einer Platinschale, mit der drei- oder vierfachen Menge an fein geriebenem Flufsspath, der aber von der höchsten Reinheit und frei von Kieselsäure sein mufs. Das Gemenge wird dann mit so viel concentrirter Schwefelsäure übergossen, dafs beim Umrühren mit einem Platinspaten ein dicker Brei entsteht. Hierauf erhitzt man das Ganze und glüht es zuletzt so lange, bis keine saure Dämpfe mehr entwickelt werden. Die Borsäure wird

dadurch in Fluorborgas verwandelt, und entweicht vollständig, so wie sich später, durch die Erhitzung bis zum Glühen des Tiegels, auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verflüchtigt. Alle Basen der Verbindung bleiben an Schwefelsäure gebunden zurück; sie sind noch gemengt mit der ganzen Menge der schwefelsauren Kalkerde, die durch Zersetzung des Flusspaths entstanden ist. Die Menge der einzelnen Basen findet man nun nach Methoden, die früher angegeben worden sind. Wenn man sie genau bestimmt hat, so ergiebt sich die Menge der Borsäure durch den Verlust. Bilden die Basen mit Schwefelsäure Verbindungen, welche im Wasser ziemlich leicht auflöslich sind, so süfst man gewöhnlich die geglühte Masse so lange aus, bis man glaubt, dafs die unaufgelöste schwefelsaure Kalkerde, womit die übrigen Basen gemengt sind, frei von den leichtlöslichen schwefelsauren Salzen sei. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man dann zuerst durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde, und bestimmt dann die Basen quantitativ.

Man sieht ein, dafs auf diese Weise alle nicht wasserhaltige und durch Schwefelsäure zersetzbare borsaure Verbindungen analysirt werden können. Auch die, welche Kalkerde enthalten, können nach dieser Methode untersucht werden, wenn man die Menge des hinzuzusetzenden reinen Flufsspaths ganz genau wägt; es wird dann von der Menge der erhaltenen Kalkerde so viel Kalkerde abgerechnet, als durch den hinzugesetzten Flufsspath hinzugekommen ist.

Man könnte sich in diesen Fällen, oder überhaupt immer mit gröfserem Vortheil des Fluorbaryums zur Zersetzung bedienen, wenn nur nicht die Anwendung des Flufsspaths weit wohlfeiler wäre. Die besten Dienste leistet in dieser Hinsicht die reine, in einer Retorte von Platina bereitete Fluorwasserstoffsäure, deren sich auch Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. II. S. 128.)

zur Zersetzung der borsauren Salze bedient hat. Das zu untersuchende borsaure Salz wird in einem tarirten Platintiegel mit einer Mischung von Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zersetzt, das Ganze erhitzt, bis zur Trocknifs abgedampft, und der trockene Rückstand geglüht; es bleiben dann die Basen, welche sich in der borsauren Verbindung befanden, an Schwefelsäure gebunden zurück.

Trennung der Borsäure von der Kieselsäure. — Ist in einer Verbindung, neben der Borsäure, auch Kieselsäure enthalten, und läfst sich eine solche Verbindung durch Säuren zerlegen, so kann man nach den zuletzt angegebenen Methoden die Quantität beider Säuren nur gemeinschaftlich bestimmen. Es kann dann eine neue Menge der Verbindung dazu angewandt werden, um die Menge der Kieselsäure zu finden. Man zerlegt zu dem Ende die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt und ihrem Gewichte nach bestimmt wird. Es ist indessen besser, die durch Chlorwasserstoffsäure zerlegte Verbindung bis zur Trocknifs abzudampfen, die trockene Masse mit Chlorwasserstoffsäure zu befeuchten, und dann erst, nach Behandlung der befeuchteten Masse mit Wasser, die Kieselsäure zu bestimmen.

Enthält eine Verbindung, in der Kieselsäure und Borsäure sich befinden, noch Wasser, wie z. B. der in der Natur vorkommende Datolith und Botryolith, so wendet man eine dritte Menge zur Bestimmung des Wassergehaltes an. Man hat dann nur nöthig, die Verbindung im Platintiegel zu glühen; aus dem Gewichtsverlust ergiebt sich dann die Menge des Wassers.

Sehr schwierig ist indessen die quantitative Bestimmung der Borsäure, wenn sie in solchen kieselsäurehaltigen Verbindungen sich befindet, welche sich nicht durch Säuren zerlegen lassen. Die Bestimmung derselben wird noch schwieriger, wenn die Borsäure dann nur in klei-

ner Menge vorhanden ist, was gewöhnlich der Fall zu sein pflegt. In der Natur kommt die Borsäure in diesem Zustande in den Turmalinen und dem Axinit vor. Bei Untersuchung dieser Verbindungen kann man nur ein Resultat erhalten, das sich der Wahrheit nähert.

Zur Bestimmung der Borsäure in den Turmalinen, hat sich C. G. Gmelin (Poggendorff's Annal., Bd. IX. S. 175.) folgender Methode bedient: Das fein geschlämmte Pulver wird mit kohlensaurer Baryterde gemengt und heftig geglüht; die geglühte Masse behandelt man mit so viel Chlorwasserstoffsäure, als gerade zur Zersetzung derselben erfordert wird, und dampft die saure Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trocknifs ab. Die Menge der Borsäure, welche sich hierbei verflüchtigt, ist, nach C. G. Gmelin, so gering, dafs sie vernachlässigt werden kann. Aus dem trockenen Rückstande wird die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise entfernt. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak im Ueberschusse, wodurch die Baryterde gefällt wird; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trocknifs ab, und erhitzt den Rückstand allmählig bis zum schwachen Rothglühen. Hierbei kann keine Borsäure verloren gehen, da diese mit Ammoniak verbunden ist, und da sich während des Glühens keine saure, Wasser enthaltende Dämpfe entwickeln, was beim Glühen des schwefelsauren Ammoniaks der Fall ist; es mufs daher auch die Baryterde nicht durch Schwefelsäure, sondern durch kohlensaures Ammoniak entfernt werden. Der trockene Rückstand wird nun gewogen; wenn dies geschehen ist, übergiefst man ihn mit Alkohol und etwas Chlorwasserstoffsäure, und zündet den Alkohol an. Diese Operation wird so lange wiederholt, als sich noch die geringste grüne Färbung an den Rändern der Flamme zeigt. Auf diese Weise wird die ganze Menge der Borsäure ausgetrieben; sie war in der Auflösung als borsaures Ammoniak enthalten, doch wurde dies

durch das Glühen in freie Borsäure verwandelt. Der Rückstand wird nun von Neuem geglüht und gewogen; die Menge der Borsäure ergiebt sich dann aus dem Gewichtsverlust.

Eine andere Methode, die C. G. Gmelin zur Bestimmung der Borsäure in diesen Verbindungen vorschlägt, ist folgende: Man glüht das Steinpulver mit kohlensaurem Natron, laugt die geglühte Masse mit Wasser aus, und fällt durch Digestion mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak die durch das Wasser aufgelösten kleinen Antheile von Thonerde und Kieselsäure. Hierauf verdampft man die Flüssigkeit bis zur Trocknifs, übergiefst die trockene Masse mit Schwefelsäure, und löst die Borsäure durch Digestion mit Alkohol auf. Die Auflösung sättigt man dann mit Ammoniak, glüht den aus Borsäure bestehenden Rückstand, und bestimmt das Gewicht desselben.

XLVIII. Fluor.

Bestimmung des Fluors. — Die quantitative Bestimmung des Fluors in seinen festen Verbindungen geschieht unstreitig auf die Weise am sichersten, dafs man eine gewogene Menge der Fluorverbindung mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst und so lange erhitzt, bis zuerst alles Fluor als Fluorwasserstoffgas, und endlich auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist. Das Metall, welches mit dem Fluor verbunden war, bleibt dann als schwefelsaures Oxyd zurück.

Es ist nöthig, dafs dieser Versuch in einem Platintiegel geschieht, und dafs keine Gefäfse dazu angewandt werden, welche Kieselsäure enthalten. Aus der Menge des schwefelsauren Oxyds berechnet man die Menge des Metalles; der Gehalt an Fluor ergiebt sich aus dem Verlust. Wenn das Fluor mit mehr als einem Metalle ver-

bunden ist, so zersetzt man die Verbindung gleichfalls durch Schwefelsäure; man mufs darauf aber die erhaltenen schwefelsauren Oxyde untersuchen, um aus der Zusammensetzung derselben die der Fluorverbindung zu berechnen.

Enthält eine Fluorverbindung Krystallisationswasser, so kann man in vielen Fällen die Menge desselben durch den Gewichtsverlust bestimmen, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen erleidet. In vielen Fällen geschieht indessen durch die gemeinschaftliche Wirkung der Luft und des Wassers eine theilweise Zersetzung, indem mit dem Wasser ein Theil des Fluors als Fluorwasserstoffsäure entweicht.

Um dies zu verhindern, und um die Menge des Krystallisationswassers in einer Fluorverbindung mit grofser Genauigkeit zu bestimmen, mengt man einen Theil der Verbindung mit ungefähr sechs Theilen fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd in einer kleinen Retorte von Glas, und bedeckt die Mengung mit etwas Bleioxyd; hierauf bringt man das Ganze zum Glühen, wobei das Wasser entweicht, ohne im mindesten sauer zu sein. Die Retorte wird zuerst leer gewogen; wenn die zu untersuchende Fluorverbindung hineingebracht ist, bestimmt man wieder das Gewicht derselben. Nach der Mengung mit dem Bleioxyde wird das Ganze noch einmal gewogen und dann geglüht. Die Menge des Wassers findet man nach dem Erkalten durch den Gewichtsverlust. Das Glühen mufs in einer kleinen Retorte vorgenommen werden, weil auch das Fluorblei durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt wird. — Berzelius hat sich dieser Methode immer bedient, um die Menge des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen zu bestimmen.

Trennung der Fluorverbindungen von Fluorwasserstoffsäure. — Hat man eine Verbindung von Fluor und einem Metalle zu untersuchen, die zugleich noch Fluorwasserstoffsäure enthält, so kann in sehr vie-

len Fällen die Menge der Fluorwasserstoffsäure durch den Gewichtsverlust bestimmt werden, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen in einem Platintiegel erleidet. Es bleibt dann immer Fluormetall zurück. Da jedoch in sehr vielen Fällen das zurückbleibende Fluormetall durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt wird, so mengt Berzelius, um den Gehalt an Fluorwasserstoffsäure zu bestimmen, in den meisten Fällen die Verbindung mit dem Sechsfachen ihres Gewichts an fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyde zusammen, und glüht das Ganze. Es bildet sich auf diese Weise durch den Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure und durch den Sauerstoff des Bleioxyds Wasser, das nicht sauer ist. Um nun die Menge dieses Wassers zu bestimmen, verfährt man gerade so, wie bei der Bestimmung des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen. Aus der Menge des erhaltenen Wassers berechnet man leicht die Menge der Fluorwasserstoffsäure in der Verbindung. — Wenn man eine andere Quantität der Verbindung durch Schwefelsäure zersetzt, so kann man aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds die gemeinschaftliche Menge des Fluors und der Fluorwasserstoffsäure finden, und leicht den Gehalt an Fluor bestimmen.

Enthält die Verbindung eines Fluormetalles mit Fluorwasserstoffsäure noch Krystallisationswasser, so besteht das Wasser, welches man durch die Behandlung mit Bleioxyd erhält, aus dem Krystallisationswasser der Verbindung, und dem Wasser, welches der Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure mit dem Sauerstoff des Bleioxyds gebildet hat. Man zersetzt alsdann ein andere Menge der Verbindung durch Schwefelsäure, und bestimmt aus dem erhaltenen schwefelsauren Oxyde die gemeinschaftliche Menge des Fluors, der Fluorwasserstoffsäure und des Krystallisationswassers. Hierauf zerlegt man die mit Bleioxyd geglühte Verbindung durch Schwefelsäure, und bestimmt die

Menge des Fluors, sowohl im Fluormetalle, als auch in der Fluorwasserstoffsäure.

Schwerer ist es, die Menge des Fluors in einer Verbindung zu bestimmen, die in Wasser aufgelöst ist. Wenn die Verbindung nicht durch Hülfe einer fremden Säure, sondern nur durch Einwirkung von freier Fluorwasserstoffsäure in Wasser aufgelöst ist, und sich durch Kochen mit kohlensaurer oder reiner Kaliauflösung zerlegen läfst, so könnte man nachher das überschüssige Alkali durch eine Säure sättigen, und die ganze Menge des Fluors im entstandenen Fluorkalium durch die Auflösung eines Kalkerdesalzes als Fluorcalcium aus der ammoniakalisch gemachten Auflösung niederschlagen; aus dem Gewichte des gefällten Fluorcalciums liefse sich dann die Menge des Fluors berechnen. Es kann die Bestimmung des Fluors in einer solchen aufgelösten Fluorverbindung nur selten vorkommen; die Vorsichtsmaafsregeln, die dabei beobachtet werden müssen, sollen jedoch weiter unten umständlich beschrieben werden.

Trennung des Fluors vom Bor. — Die Verbindung des Fluors mit dem Bor, so wie vorzüglich die Verbindungen, welche das Fluorbor mit Fluormetallen bildet, lassen sich sehr schwer quantitativ analysiren. Wenn man sie auf ähnliche Weise, wie die Fluormetalle, durch Schwefelsäure, unter Hülfe der Wärme, zerlegt, so kann man aus dem erhaltenen schwefelsauren Oxyde die Menge des Fluorbors und des Fluors, die mit dem Metalle des entstandenen Oxyds verbunden war, bestimmen. Enthalten sie Krystallisationswasser, so bestimmt man die Menge desselben durch Bleioxyd auf dieselbe Weise, wie sie in den Fluormetallen bestimmt wird. Es glückt nicht, diese Verbindungen durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali oder von Kalihydrat zu zerlegen. Beim Erhitzen derselben in einer Retorte bleibt Fluormetall zurück, während Fluorbor entwickelt wird. Man könnte dann zwar die Menge des

Fluormetalles bestimmen, und daraus die Zusammensetzung der Verbindung berechnen, doch hält es oft sehr schwer, diese Verbindungen durch Glühen auf die angegebene Weise ganz vollständig zu zersetzen.

Trennung des Fluors vom Kiesel. — Die Verbindung des Fluors mit dem Kiesel, vorzüglich aber die Verbindungen, welche Fluorkiesel mit Fluormetallen bildet, können leichter analysirt werden. Will man in einer Auflösung von Fluorkiesel in Wasser die Zusammensetzung der Verbindung finden, so verfährt man, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. I. S. 137.), auf folgende Weise: Man setzt zu der sauren Flüssigkeit so lange eine Auflösung von kohlensaurem Natron hinzu, als noch ein Aufbrausen entsteht; es wird dadurch schwerlösliches Kieselfluornatrium gefällt, welches man auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und auswäscht. Hierauf wird das Kieselfluornatrium in einem gewogenen Platintiegel so getrocknet, dafs der Theil des aufgelösten Salzes, welcher das Papier des Filtrums durchdrungen hat, nicht verloren gehen kann. Es wird dann die Menge des Doppelsalzes bestimmt, und daraus die Menge des Kiesels und des Fluors berechnet. Die mit Natron gesättigte Flüssigkeit übersättigt man durch kohlensaures Natron, und versetzt sie mit einer Auflösung von kohlensaurem Zinkoxyd in reinem Ammoniak; hierauf dampft man die Flüssigkeit bis nahe zur Trocknifs ab. Das Zinkoxyd verbindet sich mit der Kieselsäure zu einer kieselsauren Verbindung, welche, wenn das Ganze mit warmem Wasser behandelt wird, ungelöst zurückbleibt und ausgewaschen werden kann, ohne dafs sich etwas davon auflöst. Nach dem Aussüfsen zersetzt man das kieselsaure Zinkoxyd durch Salpetersäure, und dampft das Ganze bis zur Trocknifs ab, um die Kieselsäure ganz unlöslich zu machen; darauf behandelt man es mit sauer gemachtem Wasser, wodurch sich das salpetersaure Zinkoxyd auflöst. Die Kieselsäure bleibt ungelöst zurück; sie wird abfil-

trirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Aus der Menge der Kieselsäure berechnet man die des Kiesels. — Die vom kieselsauren Zinkoxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit, welche noch Fluornatrium und kohlensaures Natron enthält, wird mit Essigsäure gesättigt, aber nicht bis zur vollkommenen Neutralität gebracht, um einen möglichen Verlust von Fluorwasserstoffsäure beim Abdampfen zu vermeiden. Wenn man darauf die Flüssigkeit vorsichtig bis zur Trocknifs abgedampft hat, wird der trockene Rückstand mit einer Mischung von Weingeist und Essigsäure übergossen; hierdurch wird die kleine Menge von kohlensaurem Natron, die noch in der trocknen Masse, da die alkalische Flüssigkeit nicht vollkommen gesättigt wurde, enthalten ist, in essigsaures Natron verwandelt. Die ganze Menge des essigsauren Natrons löst sich in dem Weingeist auf, während das Fluornatrium ungelöst zurückbleibt; es wird dies mit Weingeist ausgesüfst, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus dem Gewichte des Fluornatriums berechnet man den Gehalt an Fluor. Es lassen sich nun aus den gefundenen Resultaten die Bestandtheile der wäfsrigen Auflösung des Fluorkiesels berechnen.

Will man die Bestandtheile der gasförmigen Verbindung des Fluors und des Kiesels quantitativ bestimmen, so mufs man das Gas in Wasser leiten, wobei sich die Kieselsäure ausscheidet. Man kann so lange mit dem Zuleiten des Gases fortfahren, bis der breiartige Zustand, der durch die Ausscheidung der Kieselsäure hervorgebracht wird, die Absorption des Gases verhindert. Es ist hierbei nothwendig, dafs die Zuleitungsröhre das Wasser nicht berührt, weil sie sonst leicht würde verstopft werden. Man befördert die Absorption des Gases durch öfteres Schwenken der Flüssigkeit. Man kann auch die Zuleitungsröhre in Quecksilber endigen lassen, auf welches man das Wasser gegossen hat, durch welches das Gas absorbirt werden soll. Die breiartige Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure

ab,

ab, und wäscht sie so lange aus, bis die abfiltrirte Flüssigkeit das Lackmuspapier nicht mehr röthet. Die zurückgebliebene Kieselsäure, welche nach vollständigem Auswaschen keine Spur von Fluorwasserstoffsäure mehr enthält, wird getrocknet, geglüht und gewogen. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit behandelt man auf die Weise, wie es so eben angegeben worden ist.

Trennung der Fluormetalle vom Fluorkiesel. — Die Verbindungen, welche Fluorkiesel mit Fluormetallen bildet, können in ihrem trocknen Zustande auf verschiedene Weise untersucht werden. Wenn man sie mit Schwefelsäure in der Wärme behandelt, und die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure vollständig abraucht, so wird dadurch alles Fluor und aller Kiesel als Fluorkiesel verjagt, während das Metall des Fluormetalles als Oxyd mit Schwefelsäure zurückbleibt. Durch die Behandlung mit Schwefelsäure werden die meisten dieser Verbindungen schnell zersetzt, während sich Fluorkieselgas mit Heftigkeit entwickelt. Einige dieser Verbindungen, wie z. B. Kieselfluorcalcium und Kieselfluorbaryum, werden jedoch erst bei Anwendung von Hitze zerlegt. — Man bestimmt die Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds, und berechnet daraus die Menge des Metalles. Es ergiebt sich hieraus die ganze Zusammensetzung der Verbindung, wenn diese kein Krystallisationswasser enthält.

Die Verbindungen des Fluorkiesels mit Fluormetallen kann man in ihrem trocknen Zustande auch noch auf die Weise bestimmen, dafs man sie glüht. Es entweicht dann Fluorkieselgas, während das Fluormetall zurückbleibt; man kann dann aus der Menge des Fluormetalles die Zusammensetzung der Verbindung berechnen, wenn kein Krystallisationswasser vorhanden ist. Es wird indessen eine lange anhaltende Hitze erfordert, um die ganze Menge des Fluorkiesels zu verjagen. Glüht man die Verbindung beim Zutritt der Luft, so enthält das rückständige Fluormetall freie Kieselsäure, weil die geringste Spur

von Feuchtigkeit in der Luft Kieselsäure aus dem Fluorkiesel ausscheidet; diese Kieselsäure wird dann von dem geschmolzenen Fluormetall aufgelöst. Es findet dies in einem bedeutenderen Grade statt, wenn man den Versuch in einem offenen Platintiegel anstellt, und sich zur Erhitzung einer Spirituslampe bedient, weil durch die Verbrennung des Spiritus Wasser erzeugt wird. Berzelius setzte deshalb bei seinen Untersuchungen (Poggendorff's Annalen, Bd. I. S. 189.), wenn das rückständige Fluormetall gewogen werden sollte, um aus der Menge desselben die Zusammensetzung der Verbindung zu berechnen, drei bedeckte Platintiegel in einander, und stellte sie zwischen Kohlen, so dafs die zu untersuchende Verbindung in dem innersten Tiegel lag. Es hatte sich dann die innere Seite des äufsersten Tiegels dick mit Kieselsäure überzogen.

Enthalten die Verbindungen des Fluorkiesels mit Fluormetallen Krystallisationswasser, so bestimmt man die Menge desselben durch Bleioxyd. Man mengt eine gewogene Quantität der Verbindung mit der sechsfachen Menge an fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd in einem kleinen Destillationsapparate von Glas sehr genau zusammen, und bedeckt das Gemenge noch mit einer Schicht von Bleioxyd. Darauf erhitzt man das Ganze bei einer Temperatur, die nicht einmal bis zum Glühen zu gehen braucht; das Gemenge schmilzt dabei zuzammen, und reines Wasser geht fort. Hat man die kleine Retorte gewogen, so findet man die Menge des Krystallisationswassers durch den Gewichtsverlust.

Sind Verbindungen von Fluorkiesel mit Fluormetall in einer Auflösung enthalten, so bestimmt man die Zusammensetzung dadurch, dafs man die aufgelöste Verbindung durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt. Es ist gut, die Flüssigkeit mit dem überschüssig hinzugesetzten kohlensauren Natron zu kochen, wodurch alle diese Verbindungen zersetzt werden. Es bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure Fluornatrium, wäh-

rend das entstandene Oxyd, das als Metall mit Fluor verbunden war, wenn es in der Auflösung des kohlensauren Natrons unauflöslich ist, verbunden mit Kieselsäure, gefällt wird. Selbst wenn das Oxyd für sich in Ammoniak löslich ist, so wird beim Zusatze desselben nicht Kieselsäure allein, sondern das kieselsaure Oxyd niedergeschlagen. Ist hingegen das Fluor mit einem alkalischen Metall, z. B. mit Natrium, verbunden, so übersättigt man die Flüssigkeit nur ein wenig mit kohlensaurem Natron, und setzt darauf so lange eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht; zuletzt setzt man noch einen kleinen Ueberschufs von dieser Auflösung hinzu. Darauf wird das Ganze so lange abgedunstet, bis alles Ammoniak verjagt worden ist. Die Fällung von kieselsaurem Zinkoxyd wäscht man mit Wasser aus, und zersetzt sie durch Salpetersäure. Wenn die Zersetzung erfolgt ist, dampft man das Ganze bis zur Trocknifs ab; der Rückstand wird mit Salpetersäure befeuchtet und darauf mit Wasser übergossen. Die Kieselsäure bleibt hierbei ungelöst zurück; sie wird abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen. — Die vom kieselsauren Zinkoxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird etwas verdunstet, wobei Fluornatrium anschiefst. Die übrigbleibende Flüssigkeit übersättigt man mit Essigsäure, und setzt darauf Alkohol hinzu; das ausgeschiedene Fluornatrium wird mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der Menge des erhaltenen Fluornatriums berechnet man den Gehalt an Fluor. Die Menge des alkalischen Metalles mufs nun aus der Menge der erhaltenen Kieselsäure und des Fluornatriums berechnet werden, da sie sich wegen des hinzugesetzten Natrons nicht bestimmen läfst. Man kann indessen einen andern Theil der Auflösung abdampfen und das erhaltene Fluorkieselmetall durch Schwefelsäure zersetzen; aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds läfst sich dann die Menge des Metalles

berechnen. — Enthält die Auflösung, statt Fluornatrium, Fluorkalium, so bewirkt man die Zersetzung durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali, und verfährt dabei übrigens ganz auf dieselbe Weise.

Hat man in der Auflösung eine Verbindung von Fluorkiesel mit einem Fluormetalle, dessen Oxyd eine Erde oder ein Metalloxyd ist, so bestimmt man nach der Zersetzung mit kohlensaurem Natron zuerst die Menge des erhaltenen Fluornatriums auf die so eben angegebene Weise; darauf zersetzt man das kieselsaure Oxyd durch eine Säure, und bestimmt die Menge der Kieselsäure und des Oxyds.

Trennung der Fluormetalle von kieselsauren Verbindungen. — Hat man Verbindungen von einem Fluormetalle mit einem oder mehreren kieselsauren Oxyden, dergleichen Verbindungen in der Natur vorkommen, so werden diese bei der quantitativen Untersuchung mit kohlensaurem Natron zerlegt. Ist die zu untersuchende Verbindung von der Art, dafs sie sich durch Chlorwasserstoffsäure in der Kälte nicht zersetzen läfst, so wird, nach Berzelius Vorschrift (Schweigger's Jahrb. der Chemie, Bd. XVI. S. 426.), eine gewogene Menge derselben im geschlämmten und getrockneten Zustande mit dem vierfachen Gewicht an kohlensaurem Natron in einem Platintiegel zusammen gemengt und längere Zeit einer vollkommenen Rothglühhitze ausgesetzt. Die Masse wird nach dem Erkalten aus dem Tiegel genommen und mit Wasser aufgeweicht; darauf filtrirt man das Ungelöste ab, und wäscht es so lange mit Wasser aus, bis das Aussüfsungswasser nicht mehr auf Lackmuspapier alkalisch reagirt. Es ist oft unmöglich, das Ungelöste so vollkommen auszuwaschen, dafs einige Tropfen des Aussüfsungswassers, auf Platinblech abgedunstet, gar keinen Rückstand hinterlassen. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche, aufser Fluornatrium und dem überschüssigen kohlensauren Natron, noch Spuren von Kieselsäure und auch

wohl von Thonerde enthält, wenn diese zugegen ist, wird mit kohlensaurem Ammoniak versetzt; hierdurch entsteht ein geringer Niederschlag, dessen Menge sich gewöhnlich noch etwas vermehrt, wenn die Flüssigkeit bis zu einem kleineren Volum abgedunstet wird. Der Niederschlag wird auf einem möglichst kleinen Filtrum gesammelt und ausgewaschen. Man behandelt darauf sowohl diesen Niederschlag, als auch den vorhin vom Wasser nicht gelösten Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch er mit Leichtigkeit und vollständig zersetzt wird. Wenn eine concentrirte Säure angewandt wird, scheidet sich gewöhnlich die Kieselsäure als Gallerte aus. Man dampft darauf das Ganze bis zur völligen Trocknifs ab; nach dem Erkalten wird dann die trockene Masse auf die bekannte Weise gleichförmig mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und nach einiger Zeit Wasser hinzugesetzt. Die Kieselsäure bleibt hierbei ungelöst zurück; sie wird abfiltrirt und ihrem Gewichte nach bestimmt. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun alle Basen, welche in der zur Untersuchung angewandten Verbindung enthalten waren, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Die Bestimmung derselben geschieht nach früher beschriebenen Methoden.

Die Menge des Fluornatriums in der alkalischen Flüssigkeit, in welcher aufser diesem noch kohlensaures Natron enthalten ist, könnte nach der Methode bestimmt werden, die im Vorhergehenden beschrieben worden ist, nach welcher man die Flüssigkeit mit Essigsäure sättigt, und das essigsaure Natron vom Fluornatrium durch Alkohol trennt. Wenn indessen die Menge des Fluormetalles in der zur Untersuchung angewandten Verbindung nur gering ist, so bedient man sich lieber einer andern Methode: Man dampft die alkalische Flüssigkeit bis zu einem schicklichen kleinen Volum ein, und übersättigt sie dann vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure. Dies darf indessen nur in einer Schale von Silber, oder bes-

ser in einer Schale von Platin geschehen; auch mufs man nur mit einem Stabe von Silber oder Platin umrühren. Man läfst dann die Flüssigkeit, mit Löschpapier lose bedeckt, 24 Stunden hindurch ruhig stehen, ohne sie zu erwärmen; es entweicht hierdurch die Kohlensäure vollständig aus der Flüssigkeit. Damit dies gewifs geschehe, kann man der Sicherheit wegen die Schale mit der sauer gemachten Flüssigkeit auf einen höchst mäfsig erwärmten Ofen stellen, doch darf die Temperatur desselben nicht + 30° übersteigen. Die Flüssigkeit wird darauf in der Schale mit reinem Ammoniak etwas übersättigt und in eine gläserne Flasche gegossen, die mit einem Korke luftdicht verschlossen werden kann. Man setzt darauf eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, und verschliefst die Flasche sogleich. Es setzt sich Fluorcalcium ab; damit dieses nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, mufs nicht nur vorher aus der Flüssigkeit alle Kohlensäure entfernt worden sein, sondern man mufs auch, nach dem Zusatze von Chlorcalcium, den Zutritt der atmosphärischen Luft vermeiden. Wenn sich das Fluorcalcium vollständig abgesetzt hat, wird aus der Flasche die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen und frisch gekochtes, luftfreies Wasser hinzugesetzt; hierauf wird die Flasche wiederum verschlossen. Man läfst das Fluorcalcium sich wieder setzen und filtrirt es ab; es wird darauf ausgesüfst, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der Menge des erhaltenen Fluorcalciums berechnet man die Menge des in der Verbindung enthaltenen Fluors.

Es ist immer nothwendig, das geglühte Fluorcalcium zu untersuchen, ob es rein ist. Man mufs es im Platintiegel mit etwas Wasser befeuchten, und dann Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure hinzusetzen, um zu sehen, ob nicht ein Brausen die Gegenwart von kohlensaurer Kalkerde anzeigt. Bemerkt man ein starkes Brausen, so mufs das mit Essigsäure behandelte Fluorcalcium mit Weingeist

übergossen werden; man süfst es dann noch mit Weingeist aus, und trocknet, glüht und wägt es dann. Auf diese Weise erfährt man erst die richtige Menge des Fluors in der Verbindung. — Manchmal kann in dem Niederschlage des Fluornatriums etwas Kieselsäure enthalten sein. Ein Beweis von der Abwesenheit der Kieselsäure im Fluorcalcium ist, wenn das Fluorcalcium nach dem Glühen, mit reiner Fluorwasserstoffsäure angefeuchtet, nicht die geringste Wärme entwickelt; der kleinste Gehalt von Kieselsäure erzeugt hierbei Wärme. Soll natürlicher Flufsspath auf diese Weise auf einen Gehalt von Kieselsäure untersucht werden, so mufs er vorher gepulvert werden.

Bei der Fällung des Fluorcalciums aus der ammoniakalischen Flüssigkeit, vermittelst einer Auflösung von Chlorcalcium, erhält man manchmal das gefällte Fluorcalcium als eine Gallerte, die sich nicht auswaschen läfst, weil sie das Papier ganz verstopft. Diese Gallerte ist so durchscheinend, dafs man im Anfange glaubt, nur einen sehr unbedeutenden Niederschlag erhalten zu haben; sie opalisirt auch beim Hindurchsehen mit einem in's Rothe fallenden Scheine. Dies ist dann der Fall, wenn die Flüssigkeit vor dem Zusatze von Chlorcalcium nur einen sehr unbedeutenden Ueberschufs von Ammoniak enthielt. Ein gröfserer Zusatz von Ammoniak scheidet dies Fluorcalcium vollkommen ab.

Enthält die zur Untersuchung angewandte Verbindung sehr viel Kalkerde, oder ist vielmehr in ihr das Fluor an Calcium gebunden, so erhält man nicht die ganze Menge des Fluors, wenn man die Verbindung mit kohlensaurem Natron schmilzt. Es scheint, als wenn das kohlensaure Natron nicht eine vollständige Zersetzung des Fluorcalciums bewirken könne.

Auf die so eben beschriebene Weise können indessen nur Verbindungen zerlegt werden, die nicht zu viel Kieselsäure enthalten. Aus Verbindungen von ein drittel

kieselsauren, oder selbst aus zwei drittel kieselsauren Basen und Fluormetallen, wird die Kieselsäure noch vollständig durch kohlensaures Natron ausgeschieden, weil diese kieselsauren Oxyde von einer Auflösung desselben nicht gelöst werden. Ist aber die kieselsaure Verbindung neutral, das heifst, enthält die Kieselsäure drei Mal so viel Sauerstoff, als die mit ihr verbundene Base, so wird durch das kohlensaure Alkali ein Theil Kieselsäure aufgelöst, und wenn die geglühte Masse mit Wasser behandelt wird, so löst dieses, aufser dem Fluornatrium und kohlensauren Natron, noch kieselsaures Natron auf, während die Basen, mit dem gröfseren Theile der Kieselsäure verbunden, ungelöst zurückbleiben. Um die Kieselsäure aus dem aufgelösten kieselsauren Natron zu fällen, kann man zu der Auflösung eine Auflösung von kohlensaurem Zinkoxyd in Ammoniak setzen; hierdurch wird die Kieselsäure als kieselsaures Zinkoxyd gefällt. Die Bestimmung der Basen ist in diesem Falle schwieriger, weil das hinzugesetzte Zinkoxyd noch von ihnen getrennt werden mufs. Man kann indessen die kieselsauren Basen, die bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser ungelöst zurückbleiben, allein zerlegen, und aus dem kieselsauren Zinkoxyde durch Zersetzung mit Salpetersäure die Kieselsäure für sich bestimmen, wodurch die Analyse einfacher wird.

Von den in der Natur vorkommenden Verbindungen, welche kieselsaure Oxyde und Fluormetalle zugleich enthalten, und durch Chlorwasserstoffsäure nicht zerlegt werden können, enthält der Topas die gröfste Menge Fluormetall. Kleinere Mengen davon sind im Chondrodit, in den Glimmerarten, in den Amphibolarten und in einigen Arten von Scapolith enthalten.

Läfst sich eine Verbindung von kieselsauren Oxyden mit Fluormetallen durch Chlorwasserstoffsäure sehr leicht zersetzen, so mufs die Zersetzung der Verbindung

durch diese Säure in der Kälte bewirkt werden; man mufs jede äufsere Wärme sorgfältig dabei vermeiden, weil sich sonst Fluorkiesel verflüchtigen kann. Dampft man gar nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure die Flüssigkeit bis zur Trocknifs ab, so erhält man gewöhnlich bei der Analyse gar keine Anzeigen von Fluor, da die ganze Menge desselben sich als Fluorkieselgas verflüchtigt. Aus diesem Grunde hat man sehr häufig bei Analysen von Mineralien, wie z. B. beim Apophyllit, die Gegenwart einer kleinen Menge einer Fluorverbindung ganz übersehen.

Wenn die Menge der Fluormetalle in der zu untersuchenden Verbindung nicht sehr bedeutend ist, was bei den Verbindungen dieser Art, welche in der Natur vorkommen, immer der Fall zu sein pflegt, so zersetzt man die Verbindung in der Kälte in einem Platingefäfse durch Chlorwasserstoffsäure, und scheidet dann zuerst die Kieselsäure ab. Befinden sich in der Verbindung weder Thonerde noch Eisenoxyd, oder überhaupt keine solche Bestandtheile, die durch Ammoniak gefällt werden, sondern ist nur Kalkerde zugegen, so wird durch hinzugesetztes Ammoniak eine Verbindung von Fluorcalcium mit kieselsaurer Kalkerde gefällt. Diese Verbindung wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen; sie enthält ein Atom zwei drittel kieselsaurer Kalkerde mit drei Atomen Fluorcalcium. Berzelius erhielt sie auf die angeführte Art bei der Untersuchung des Apophyllits; sie ist früher von andern Chemikern für Thonerde gehalten worden.

Sind hingegen in der Verbindung andere Bestandtheile, welche durch Ammoniak gefällt werden, so mufs die von der Kieselsäure getrennte Flüssigkeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron übersättigt und damit digerirt oder gekocht werden. Es bleibt dann Fluornatrium und kohlensaures Natron aufgelöst, während die

übrigen Bestandtheile der Verbindung gewöhnlich gefällt werden. Man bestimmt die Menge des Fluors auf die Weise, wie es oben angegeben worden ist.

Trennung der Fluorverbindungen von phosphorsauren Salzen. — Die in der Natur vorkommenden Fluorverbindungen kommen sehr oft mit phosphorsauren Salzen zusammen vor. Die Phosphorsäure ist eine so häufige Begleiterin der Fluorverbindungen, daſs man nie versäumen muſs, wenn man in einer natürlichen Verbindung die Gegenwart des Fluors entdeckt hat, die Verbindung auch auf Phosphorsäure zu prüfen, und so umgekehrt. In einigen Fluorverbindungen, welche in der Natur vorkommen und für sehr rein gehalten worden sind, hat Berzelius kleine Quantitäten von Phosphorsäure gefunden, z. B. im reinsten Fluſsspath (Poggendorff's Annalen, Bd. I. S. 37.). Eben so findet man in phosphorsauren Verbindungen sehr kleine Mengen von Fluormetallen, wie z. B. im Wawellit und in den Knochen.

Die Methoden, um Phosphorsäure von den Fluormetallen zu trennen, müssen sich nach der Natur der übrigen Bestandtheile in der Verbindung richten. Läſst sich eine Verbindung durch Säuren zerlegen, und enthält sie sehr wenig Fluor und Phosphorsäure, und eine überwiegende Menge von kieselsauren Oxyden, so glüht man sie mit kohlensaurem Natron; die geglühte Masse wird dann auf dieselbe Weise mit Wasser, wie es oben angegeben worden ist, behandelt. Die vom unlöslichen Rückstande abfiltrirte alkalische Flüssigkeit enthält Fluornatrium, phosphorsaures Natron und kohlensaures Natron. Der Gang der Untersuchung dieser Flüssigkeit ist dem ähnlich, der kurz vorher, S. 532., angegeben worden ist. Man setzt zu der ammoniakalischen Flüssigkeit in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, eine Auflösung von Chlorcalcium, wodurch man einen Niederschlag erhält, der aus einer Mengung von phosphorsaurer Kalkerde und

von Fluorcalcium besteht; es wird dieser Niederschlag ausgesüfst, dann getrocknet, in einem Platintiegel geglüht und darauf gewogen.

Die Methode, die Quantitäten beider Verbindungen in diesem Niederschlage zu bestimmen, ist folgende: Man übergiefst die Mengung in dem Platintiegel, in welchem sie geglüht und gewogen worden ist, mit concentrirter Schwefelsäure, doch vermeidet man einen zu grofsem Ueberschufs derselben. Zeigt sich dadurch in der Kälte kein Brausen, so ist die Mengung frei von Kieselsäure und kohlensaurer Kalkerde. Dann erwärmt man den Tiegel so lange, bis alles Fluor als Fluorwasserstoffgas ausgetrieben worden ist; man kann dies daran sehen, dafs eine kleine Glasscheibe, die man von Zeit zu Zeit über den Tiegel hält, nicht mehr angegriffen wird. Man behandelt darauf die zurückgebliebene saure Masse mit vielem Wasser, wodurch die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure und die aus dem Fluorcalcium gebildete schwefelsaure Kalkerde, so wie die Phosphorsäure, aufgelöst werden. Die Auflösung wird in einer Flasche, welche verkorkt werden kann, mit Ammoniak etwas übersättigt. Es fällt dadurch phosphorsaure Kalkerde. Man läfst den Niederschlag derselben sich absetzen, während die Flasche verkorkt ist, um den Zutritt der Luft sorgfältig abzuhalten. Er wird darauf filtrirt und sein Gewicht bestimmt; man findet dann in ihm die Menge der Phosphorsäure auf die Weise, wie es oben, S. 410., angegeben worden ist.

In der von der phosphorsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die aufgelöste Kalkerde, die vorher als Fluorcalcium mit der phosphorsauren Kalkerde verbunden war, durch eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak als oxalsaure Kalkerde. Man verwandelt dieselbe auf die Weise, wie es oben, S. 20., angegeben wurde, in kohlensaure Kalkerde, und berechnet daraus die derselben entsprechende Menge von Fluorcalcium.

Nach einer anderen Methode, in dem Niederschlage des Fluorcalciums und der phosphorsauren Kalkerde diese zu bestimmen, behandelt man denselben mit concentrirter Schwefelsäure, um die Fluorwasserstoffsäure zu vertreiben, auf dieselbe Weise, wie es so eben gezeigt worden ist. Die im Platintiegel zurückgebliebene saure Masse wird darauf mit Alkohol übergossen, welcher die gebildete schwefelsaure Kalkerde ungelöst zurückläfst, die Phosphorsäure hingegen und die überschüssige Schwefelsäure auflöst. Die schwefelsaure Kalkerde wird mit Weingeist ausgesüfst und ihrem Gewichte nach bestimmt. Zu der weingeistigen Auflösung setzt man Ammoniak und Wasser, vertreibt durch eine sehr gelinde Wärme den Alkohol, setzt dann mehr Wasser und eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, wodurch phosphorsaure Kalkerde gefällt wird, während schwefelsaure Kalkerde aufgelöst bleibt, wenn eine gehörige Menge von Wasser hinzugesetzt worden ist. Wenn noch ein Ueberschufs von Ammoniak vorhanden war, mufs das Fällen vermittelst der Auflösung von Chlorcalcium in einer Flasche geschehen, welche verkorkt werden kann, damit sich die phosphorsaure Kalkerde beim Ausschlufs der Luft gut absetzen kann. Man bestimmt die Menge der phosphorsauren Kalkerde, und findet, wie viel Phosphorsäure sie enthält, auf die Weise, wie es S. 410. angegeben ist. Wenn man nun in dem aus Fluorcalcium und phosphorsaurer Kalkerde bestehenden Niederschlage die Menge der Phosphorsäure und die der Kalkerde, welche man aus dem Gewichte der schwefelsauren Kalkerde berechnet, kennt, so kann man leicht die relativen Mengen der Bestandtheile des Niederschlags berechnen.

Läfst sich eine kieselsaure Verbindung, welche kleine Mengen von Fluorverbindungen und phosphorsauren Salzen enthält, durch Chlorwasserstoffsäure zerlegen, so mufs die Zerlegung derselben in der Kälte in einem Platinge-

fäfse geschehen; die ausgeschiedene Kieselsäure wird dann abfiltrirt. Enthält die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit weder Thonerde noch Eisenoxyd, und auch keine solche Bestandtheile, die wie diese durch Ammoniak gefällt werden, sondern nur Kalkerde, so wird durch Ammoniak, aufser Fluorcalcium und kieselsaurer Kalkerde, noch phosphorsaure Kalkerde gefällt. Man behandelt den gewogenen Niederschlag im Platintiegel mit Schwefelsäure in der Wärme, wodurch Fluorkieselgas entwickelt wird. Uebergiefst man darauf die Masse mit Wasser, so löst sich, aufser der überschüssigen Schwefelsäure, die gebildete schwefelsaure Kalkerde und die Phosphorsäure auf. In der Auflösung fällt man durch Ammoniak phosphorsaure Kalkerde. In der von diesem Niederschlage getrennten Flüssigkeit fällt man durch oxalsaures Ammoniak die aufgelöste Kalkerde. Es ist diese als Fluorcalcium und als kieselsaure Kalkerde in dem durch Ammoniak erhaltenen Niederschlage enthalten gewesen, und zwar in dem oben, S. 537., angegebenen Verhältnisse.

Auf diese Weise werden indessen nur die Verbindungen untersucht, die sehr wenig Phosphorsäure und Fluor, und beides gleichsam als unwesentliche Bestandtheile enthalten. Ist die Menge der Phosphorsäure gröfser, so können die meisten Basen aus ihren Auflösungen nicht so abgeschieden werden, dafs sie keine Phosphorsäure mehr enthalten. In diesem Falle wird die Verbindung mit kohlensaurem Natron geglüht.

Es mufs dieser Gang der Untersuchung auch eingeschlagen werden, wenn die Verbindung keine Kieselsäure enthält. Ist indessen dann unter den Bestandtheilen Thonerde, wie im Wawellit, so mufs die Verbindung mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure auf die Weise, wie es S. 532. gezeigt worden ist, zusammen geglüht werden. Bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser wird, aufser kohlensaurem Natron, Fluornatrium und phosphor-

saures Natron aufgelöst, worin die Mengen des Fluors und der Phosphorsäure nach so eben angeführten Methoden gefunden werden können.

Trennung der Fluorverbindungen von schwefelsauren Salzen. — Einige Fluorverbindungen, wie z. B. Flufsspath, kommen mit schwefelsauren Verbindungen in der Natur vor. Ist die schwefelsaure Verbindung Schwerspath, so braucht man blofs die Substanz in einem Platingefäfse mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, wodurch der Flufsspath aufgelöst wird, der Schwerspath aber bei der Verdünnung ungelöst zurückbleibt und seiner Menge nach bestimmt werden kann. Die Auflösung des Flufsspaths in Chlorwasserstoffsäure kann, mit Schwefelsäure versetzt, bis zur Trocknifs abgedampft werden, wobei man schwefelsaure Kalkerde erhält, deren Gewicht man bestimmt und daraus die Menge des Flufsspaths berechnet.

Lösen sich die schwefelsauren Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure und in Wasser mit den Fluorverbindungen auf, so wird die verdünnte saure Auflösung in einem Platingefäfse mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, und dadurch die Menge der Schwefelsäure bestimmt. Die Basen findet man, indem man einen andern Theil der Verbindung mit Schwefelsäure behandelt und alle Basen in schwefelsaure Oxyde verwandelt.

XLIX. Chlor.

Bestimmung des Chlorgases und des freien Chlors. — Das freie Chlorgas läfst sich äufserst schwer dem Volum nach bestimmen, da es sowohl vom Wasser, als auch vom Quecksilber aufgelöst wird, und daher durch diese beiden Flüssigkeiten nicht gesperrt werden kann. Am besten ist es, das freie Chlorgas, wenn es quantitativ bestimmt werden soll, sobald es sich entwickelt hat, vorsichtig durch Ammoniak zu leiten, das mit Wasser

verdünnt worden ist. Ein Theil des Ammoniaks wird dann zersetzt, und es bildet sich Chlorwasserstoff-Ammoniak, welches aufgelöst bleibt, während Stickstoffgas entweicht. Man mufs darauf sehen, dafs sich das Chlor so langsam wie möglich entwickelt, damit die Zersetzung vollständig geschehen kann und neben dem Stickstoffgas kein Chlorgas entweicht. Am besten ist es, das Ammoniak in eine Flasche von ziemlich grofsem Volum zu giefsen, und diese mit einem Korke zu verschliefsen, durch den die Glasröhre geleitet wird, welche das Chlorgas zuführt. Der Kork mufs nicht ganz luftdicht die Flasche verschliefsen, damit das Stickstoffgas entweichen kann. Es ist nöthig, dafs Ammoniak im Ueberschusse vorhanden ist, damit sich nicht Chlorstickstoff bilden kann. Wenn die Entwickelung des Chlors aufgehört hat, treibt man durch kohlensaures Gas alles Chlor aus der Entbindungsflasche und dem Gasableitungsrohre, damit sich auch diese Menge Chlor durch Zersetzung des Ammoniaks in Chlorwasserstoff-Ammoniak verwandelt. Es kann dies auf eine ähnliche Weise geschehen, wie es S. 359. bei der Absorption des Schwefelwasserstoffgases durch metallische Auflösungen gezeigt worden ist. Die ammoniakalische Auflösung macht man darauf durch Salpetersäure sauer und bestimmt das Chlor, wie in dessen Verbindungen, die im Wasser auflöslich sind, vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung, wovon sogleich geredet werden soll.

Ist freies Chlor in Wasser, oder in einer andern Flüssigkeit aufgelöst, so wird die Auflösung ammoniakalisch gemacht, und darauf auf ähnliche Weise behandelt.

Bestimmung des Chlors in Verbindungen, die im Wasser auflöslich sind. — Die quantitative Bestimmung des Chlors in seinen Verbindungen mit Metallen und Wasserstoff geschieht auf die Weise, dafs man die Verbindung, wenn sie sich im Wasser auflösen läfst, hierin auflöst, und zu der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt; es wird dadurch Chlor-

silber gefällt, aus dessen Gewicht man die Menge des Chlors berechnet. Die Vorsichtsmaafsregeln, welche man bei der quantitativen Bestimmung, und vorzüglich beim Schmelzen des Chlorsilbers, zu beobachten hat, sind schon oben, S. 166., angegeben worden.

Es ist gut, und in sehr vielen Fällen durchaus nothwendig, die Auflösung der Chlorverbindung im Wasser durch eine Säure etwas sauer zu machen, bevor man durch eine Silberoxydauflösung das Chlor fällt; man wählt dazu gewöhnlich verdünnte Salpetersäure. Die Anwendung derselben hat auch durchaus keine nachtheilige Folgen, wenn die Auflösung der Chlorverbindung ziemlich verdünnt, und die Salpetersäure nicht sehr concentrirt ist.

Wenn man in einer auflöslichen Chlorverbindung durch Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber abgeschieden hat, bestimmt man in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge der Metalle, welche mit dem Chlor verbunden waren und nun in salpetersaure Oxyde verwandelt worden sind. Es geschieht dies nach Methoden, die früher schon umständlich angegeben worden sind. Ehe man indessen die Metalloxyde abscheidet, ist es in den meisten Fällen nöthig, das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd aus der Auflösung zu entfernen. Man setzt daher zu der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure, und filtrirt das gefällte Chlorsilber ab. In der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man darauf die Menge der Metalloxyde.

Bestimmung des Chlors in flüchtigen Chlorverbindungen. — Sollen sehr flüchtige Chlorverbindungen, wie z. B. Verbindungen des Chlors mit Phosphor, Schwefel, Selen, Tellur, Arsenik, Chrom, Titan, Antimon, Zinn u. s. w., analysirt werden, so löst man sie ebenfalls in Wasser auf; die meisten derselben, wenn sie auch durch Wasser zersetzt werden, lösen sich doch darin zu einer klaren Flüssigkeit auf. Nur einige dieser Verbindungen, wie z. B. die des Chlors mit Schwefel, und

eine

eine Verbindung des Chlors mit Selen, setzen bei der Behandlung mit Wasser Schwefel und Selen ab, so wie auch Phosphorchlorür gewöhnlich bei der Behandlung mit Wasser etwas aufgelösten Phosphor absetzt, und Tellurchlorür, aufser tellurichter Säure, auch noch metallisches Tellur ungelöst zurückläfst.

Wenn die flüchtigen Verbindungen bei der Behandlung mit Wasser zersetzt werden, sich aber vollständig auflösen, so verfährt man mit ihnen ganz auf die Weise, wie mit der Auflösung solcher Chlormetalle, die durch Wasser nicht zersetzt werden. Man versetzt gewöhnlich die Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure, setzt dann zur Bestimmung des Chlors eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, und bestimmt die Substanz, welche mit dem Chlor in der zur Untersuchung angewandten Verbindung enthalten ist, nachdem man vorher das überschüssig zugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden hat.

Es sind indessen sowohl bei der Abwägung dieser sehr flüchtigen Chlormetalle, als auch bei der Mischung derselben mit Wasser, grofse Schwierigkeiten zu beseitigen, wenn hierbei kein Verlust statt finden soll. Da die flüchtigen Chlorverbindungen beim Zutritt der Luft stark dampfen, so mufs das Abwägen derselben beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft geschehen. Bei der Vermischung mit Wasser mufs man besonders vorsichtig sein, da hierbei fast alle diese Verbindungen sehr viel Wärme entwickeln, wodurch leicht ein Theil der gebildeten Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt werden kann. Am besten ist es daher, beim Abwägen und bei der Behandlung der flüchtigen und zugleich flüssigen Chlorverbindungen mit Wasser auf folgende Weise zu verfahren: Man bläst aus ziemlich dünnem Glase eine kleine Glaskugel mit eieinem langen Halse, der sich in eine lange, sehr feine Spitze endigt. Wenn diese Glaskugel gewogen ist, füllt man sie auf die Weise mit der flüchtigen Chlorverbin-

dung an, dafs man sie so stark, als es das dünne Glas nur aushalten kann, erhitzt, und den Hals derselben in die flüchtige Chlorverbindung taucht, welche dann in die nach und nach kälter werdende Glaskugel steigt. Hierauf nimmt man die Glaskugel heraus, trocknet die Spitze derselben sorgfältig, und bestimmt das Gewicht der gefüllten Glaskugel, wodurch man die Menge der Verbindung erfährt, die zur Untersuchung angewandt wird. Die Spitze der Glaskugel mufs so fein sein, dafs während des Abwägens Nichts dadurch verdampfen kann. Man legt darauf die Glaskugel in eine Flasche mit Wasser, welche mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, und schüttelt diese, bis die dünne Glaskugel zerbricht; es kann sich dann die Chlorverbindung mit dem Wasser mischen, ohne dafs etwas von derselben oder von der entstandenen Chlorwasserstoffsäure verloren gehen kann, wenn man Sorge trägt, dafs der Glasstöpsel nicht bei der Einwirkung der Chlorverbindung auf das Wasser abgeschleudert wird. Nach vollständigem Erkalten giefst man die Flüssigkeit sorgfältig aus der Flasche, so dafs die Glasstücke zurückbleiben, und spült diese und die Flasche vollständig mit Wasser aus.

Ist die sehr flüchtige Chlorverbindung nicht flüssig, sondern fest, wie Phosphorchlorid, so ist das Abwägen schwerer. Man bringt dann so gut, als es sich thun läfst, die Verbindung in eine kleine Flasche, die mit einem gläsernen Stöpsel verschlossen werden kann, und die tarirt worden ist, wägt sie mit dem Stöpsel, und bringt sie dann ohne denselben in die gröfsere, Wasser enthaltende Flasche, die darauf sogleich verschlossen wird.

Auf dieselbe Weise können auch diejenigen flüssigen Chlorverbindungen zur Analyse abgewogen werden, welche sich durch eine geringe Hitze leicht zersetzen, und sich deshalb auf die oben angeführte Methode nicht in eine kleine Glaskugel bringen lassen.

Die meisten dieser flüchtigen Chlorverbindungen werden durch das Wasser auf die Weise zersetzt, dafs der

Wasserstoff derselben mit dem Chlor Chlorwasserstoffsäure bildet, und der Sauerstoff derselben den mit Chlor verbundenen Körper oxydirt, und damit in den meisten Fällen eine Säure bildet, die sich im Wasser oder in der entstandenen Chlorwasserstoffsäure auflöst. Kennt man den Sauerstoffgehalt der entstandenen oxydirten Substanz, so ergiebt sich dann die Zusammensetzung der Chlorverbindung sehr leicht. Kennt man den Sauerstoffgehalt derselben nicht, so braucht man nur die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen, indem man sie durch eine Silberoxydauflösung als Chlorsilber fällt. Es ergiebt sich dann nicht nur die Menge des mit dem Chlor verbundenen Körpers durch den Verlust, und dadurch die Zusammensetzung der Chlorverbindung, sondern man kann dadurch den dem Chlorgehalt entsprechenden Sauerstoffgehalt des durch Zersetzung des Wassers entstandenen Oxyds leicht berechnen, wenn dieser nicht bekannt ist.

Mit diesen Schlüssen mufs man indessen sehr vorsichtig sein, und sie nicht auf flüchtige Chlorverbindungen ausdehnen, bei deren Bereitung ein sauerstoffhaltiger Körper angewandt worden ist. Denn diese können Verbindungen sein, die neben einem reinen Chlorid eine Sauerstoffsäure oder ein Oxyd desselben Metalles enthalten, welches mit Chlor im Chlorid enthalten ist. Man kann die Gegenwart der Sauerstoffsäure oder des Oxyds häufig auf keine andere Weise leicht beweisen, als dafs man eine gewogene Menge der Verbindung in Wasser auflöst, und die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure, so wie die Menge der in der Auflösung enthaltenen Sauerstoffsäure oder des Oxyds bestimmt. Berechnet man aus ersterer den Gehalt an Chlor, aus letzterer den Gehalt des Metalles, und erhält man einen ansehnlichen Verlust, so kann dieser nur aus Sauerstoff bestehen, der mit einem Theile des Metalles eine Säure oder ein Oxyd gebildet hat.

Der Gang der Untersuchung der im Wasser auflöslichen Chlorverbindungen paſst, wie er oben angegeben worden ist, überhaupt für den gröſsten Theil derselben; bei einigen muſs der Gang der Untersuchung ein anderer sein. Es sollen die Verbindungen des Chlors nach und nach aufgeführt werden, deren Untersuchung einen andern Gang erfordert.

Bei der Analyse mehrerer im Wasser auflöslicher Chlorverbindungen ist es durchaus nöthig, daſs man das entstandene Oxyd, oder die entstandene Sauerstoffsäure entfernt oder quantitativ bestimmt, bevor man aus der Auflösung durch Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber fällt. Wenn diese Verbindungen durch das Wasser in Oxyde oder Sauerstoffsäuren verwandelt werden, so findet oft der Fall statt, daſs beim Hinzusetzen eines Ueberschusses von Silberoxydauflösung, neben dem Chlorsilber, eine Verbindung des Silberoxyds mit dem entstandenen Oxyde oder der entstandenen Säure gefällt wird. Diese Verbindung ist manchmal in hinzugesetzter freier Salpetersäure sehr schwer auflöslich; manchmal hingegen löst sie sich sehr leicht darin auf.

Trennung des Chlors vom Phosphor und Arsenik. — Werden beide Chlorverbindungen des Phosphors, so wie die Chlorverbindung des Arseniks, durch Wasser zersetzt, so braucht man nur zu der Auflösung, vor dem Zusatze der Silberoxydauflösung, eine hinreichende Menge von Salpetersäure hinzuzusetzen, damit das gefällte Chlorsilber frei von phosphorsaurem und arsenichtsaurem Silberoxyd bleibt. Auch selbst in der Auflösung des flüssigen Chlorphosphors, welcher der phosphorichten Säure analog zusammengesetzt ist, verhindert der Zusatz einer hinreichenden Menge von Salpetersäure, wenn nachher eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzugethan wird, die Reduction des Silbers durch die phosphorichte Säure. Da die Bestimmung der Säuren des Phosphors und des Arseniks mit Schwierigkeiten

verknüpft ist, besonders da, wegen Fällung des überschüssig zugesetzten Silberoxyds vermittelst Chlorwasserstoffsäure, diese Säure die Bestimmung der Phosphorsäure, so wie auch die der arsenichten Säure erschwert (S. 301. und 395.), so bestimmt man in den flüchtigen Chlorverbindungen dieser Stoffe gewöhnlich nur die Menge des Chlors.

Trennung des Chlors vom Schwefel. — Aus den Verbindungen des Chlors mit dem Schwefel scheidet sich ein Theil desselben bei der Behandlung mit Wasser milchicht ab, der andere Theil verwandelt sich in unterschweflichte Säure, welche wiederum sich in schweflichte Säure und sich absetzenden Schwefel zersetzt. Es dauert sehr lange, ehe die Zersetzung der unterschweflichten Säure ganz vollendet ist. Will man in der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit die darin enthaltene Chlorwasserstoffsäure vermittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd als Chlorsilber fällen, so erhält man gewöhnlich einen braunen Niederschlag, weil, ungeachtet einer langen Einwirkung des Wassers auf den Chlorschwefel, in der Flüssigkeit noch etwas unzersetzte unterschweflichte Säure enthalten ist, wodurch mit dem Chlorsilber auch Schwefelsilber gefällt wird. Man mufs dann die erhaltene Mengung von Chlorsilber mit Schwefelsilber längere Zeit mit reiner Salpetersäure von mäfsiger Stärke digeriren lassen, wodurch das Schwefelsilber oxydirt, das Chlorsilber hingegen nicht angegriffen wird. Dies ist besser, als die Mengung im noch feuchten Zustande mit Ammoniak zu übergiefsen, welches das Schwefelsilber nicht angreift, das Chlorsilber hingegen auflöst; aus der Auflösung in Ammoniak kann das Chlorsilber durch Uebersättigung vermittelst einer Säure wiederum gefällt werden. — Der Gehalt an Schwefel kann bei einer solchen Analyse nur durch den Verlust gefunden werden.

Weit genauer als der Gehalt des Chlors kann in den Verbindungen des Schwefels mit dem Chlor der Schwefelgehalt gefunden werden. Die beste Methode, densel-

ben zu bestimmen, ist, den Chlorschwefel, nachdem er auf die oben angeführte Methode abgewogen worden ist, in eine Flasche zu bringen, welche rauchende Salpetersäure enthält, und welche mit einem Glasstöpsel sehr gut verschlossen werden kann. Nachdem durch's Schütteln die Glaskugel zerbrochen ist, löst sich der Chlorschwefel in der Säure in kurzer Zeit sehr leicht und gewöhnlich ohne Schwefelrückstand auf, wenn derselbe nicht überschüssigen Schwefel enthält. Nach gehöriger Verdünnung mit Wasser und einer Digestion von einiger Zeit wird der Schwefel abfiltrirt, welcher sich ungelöst abgeschieden hat. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt, und die Schwefelmenge aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet. Den Chlorgehalt des Chlorschwefels findet man bei dieser Methode durch den Verlust; denn bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf den Chlorschwefel verwandelt sich nicht die ganze Menge desselben in Chlorwasserstoffsäure, und ein Theil des Chlors wird dann durch salpetersaure Silberoxydauflösung nicht als Chlorsilber gefällt.

Trennung des Chlors vom Selen. — Durch die Auflösungen der Verbindungen des Chlors mit dem Selen in Wasser bildet sich Chlorwasserstoffsäure und selenichte Säure. Bei dem Selenchlorür scheidet sich ein Theil des Selens ab, während ein anderer in selenichte Säure verwandelt wird. Man läfst das abgeschiedene Selen längere Zeit mit dem Wasser digeriren, weil es lange etwas Chlor behält, filtrirt es darauf auf einem kleinen gewogenen Filtrum und bestimmt die Menge desselben. — Aus der Auflösung der Chlorwasserstoffsäure und der selenichten Säure fällt man zuerst erstere vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung als Chlorsilber, nachdem man vorher Salpetersäure zu der Auflösung gesetzt hat; man giefst darauf unmittelbar die Flüssigkeit vom Nie-

derschlage ab. Man mufs vermeiden einen zu grofsen Ueberschufs von Silberoxydauflösung anzuwenden, weil, besonders in nicht zu verdünnten Auflösungen, sich selenichtsaures Silberoxyd bildet, das im Wasser unlöslich und selbst in freier Salpetersäure sehr schwerlöslich ist. Es ist deshalb nothwendig, den Niederschlag des Chlorsilbers mit heifser Salpetersäure und darauf mit heifsem Wasser zu digeriren, die Flüssigkeit abzugiefsen, und dies so lange zu wiederholen, bis dafs das Abfiltrirte nicht mehr durch hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure getrübt wird. Es dauert sehr lange, ehe auf diese Weise das Chlorsilber von jeder Spur von selenichtsaurem Silberoxyd gereinigt wird. Durch die oft wiederholten Digestionen mit heifser Salpetersäure ist es nicht zu vermeiden, dafs eine Spur von Chlorsilber aufgelöst wird.

Aus der ersten vom Chlorsilber abgegossenen Flüssigkeit setzt sich häufig durch's Erkalten und längeres Stehen krystallisirtes selenichtsaures Silberoxyd ab, das durch Vermischung des spätern salpetersauren Aussüfsungswassers, besonders beim Erwärmen, aufgelöst wird, worauf die Auflösung filtrirt werden kann. Man fällt darauf das überschüssig zugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, und dann die selenichte Säure nach der S. 333. angeführten Methode.

Da durch die Schwerlöslichkeit des selenichtsauren Silberoxyds die Flüssigkeiten, welche selenichte Säure enthalten, sehr verdünnt sind, so ist es beschwerlich aus ihnen das Selen zu reduciren, wenn man sie nicht durch Abdampfen concentrirt. Hat man daher hinreichend von der zu untersuchenden Chlorverbindung, so ist es vortheilhaft, eine neue Menge blofs zur Bestimmung des Selens anzuwenden.

Da die Bestimmung des Chlorgehalts durch salpetersaure Silberoxydauflösung wegen der Bildung des selenichtsauren Silberoxyds einige Schwierigkeiten hat, so kann die Untersuchung auch auf die Weise eingerichtet

werden, dafs man in der wäfsrigen Auflösung zuerst die selenichte Säure als Schwefelselen vermittelst Schwefelwasserstoffgas fällt, und aus diesem das Selen nach der S. 335. angegebenen Methode bestimmt. In der vom Schwefelselen abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man jede Spur vom aufgelösten Schwefelwasserstoff durch etwas schwefelsaure Kupferoxydauflösung, worauf die Bestimmung des Chlors durch salpetersaure Silberoxydauflösung als Chlorsilber ohne alle Schwierigkeiten geschehen kann.

Trennung des Chlors vom Tellur. — Das Tellurchlorid wird durch das Wasser milchicht, indem sich tellurichte Säure abscheidet, welche durch die entstandene Chlorwasserstoffsäure nur zum kleinsten Theil aufgelöst wird. Setzt man indessen zum Wasser eine gehörige Menge verdünnter Schwefelsäure, so bleibt die tellurichte Säure aufgelöst. Man kann dann aus der Auflösung die entstandene Chlorwasserstoffsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd als Chlorsilber fällen, und darauf, nach Abscheidung des überschüssigen Silberoxyds aus der filtrirten Flüssigkeit vermittelst Chlorwasserstoffsäure, die tellurichte Säure in derselben durch schweflichtsaures Ammoniak bestimmen. — Man hat bei der Bestimmung des Chlors hierbei nicht mit den Schwierigkeiten zu kämpfen, wie dies beim Chlorselen der Fall ist, da das tellurichtsaure Silberoxyd weit leicht löslicher in freien Säuren ist, als das selenichtsaure Silberoxyd.

Das Tellurchlorür setzt bei der Behandlung mit Wasser ein Gemenge von grauer Farbe ab, welches aus metallischem Tellur und aus tellurichter Säure besteht. Setzt man zum Wasser eine gehörige Menge von verdünnter Schwefelsäure, so bleibt nur fein zertheiltes schwarzes metallisches Tellur ungelöst zurück, welches durch ein gewogenes Filtrum filtrirt wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann man durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber

fällen, und darauf nach Abscheidung des überschüssigen Silberoxyds die aufgelöste tellurichte Säure durch schweflichtsaures Ammoniak bestimmen. Man erhält dann eben so viel Tellur, als sich im Anfange des Versuches metallisch abgeschieden hatte.

Trennung des Chlors vom Titan, Zinn und Antimon. — Setzt man zu einer Auflösung von Zinnchlorid oder Titanchlorid in Wasser, selbst wenn die Auflösung durch Salpetersäure sauer gemacht worden ist, eine Silberoxydauflösung hinzu, so wird Zinnoxyd-Silberoxyd, oder auch titansaures Silberoxyd, das sich durch Salpetersäure nicht gut auflösen läfst, neben dem Chlorsilber gefällt. — Man mufs daher durch die Auflösung des Zinnchlorids einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leiten, um das Zinnoxyd als Schwefelzinn zu fällen. Da aber das dem Zinnoxyd entsprechende Schwefelzinn durch Schwefelwasserstoffgas nicht schnell, und nur dann vollständig gefällt wird, wenn die Auflösung digerirt wird, wodurch leicht Spuren von Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt werden können, so mufs die Fällung und die Digestion in einer Flasche geschehen, welche verkorkt werden kann. Wenn man zu der Auflösung etwas verdünnte Schwefelsäure gesetzt hat, so setzt sich das Schwefelzinn besser ab, und die Digestion in einer verschlossenen Flasche ist nicht nöthig. Wenn sich nun nach längerer Zeit alles Schwefelzinn abgesetzt hat, wird es abfiltrirt und auf die Weise quantitativ bestimmt, wie es S. 243. angegeben worden ist. In der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit wird nun die Menge des Chlors bestimmt. Da diese Auflösung aber noch Spuren von Schwefelwasserstoff enthalten kann, so müssen diese zuvor zerstört werden, weil sonst beim Zusatze von salpetersaurer Silberoxydauflösung Chlorsilber, mit Schwefelsilber gemengt, würde gefällt werden. Man setzt zu dem Ende, nach Abscheidung des Schwefelzinns, etwas einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu der Flüs-

sigkeit. Hierdurch wird der Schwefelwasserstoff zerstört, während sich Schwefelkupfer ausscheidet. Man filtrirt dieses Schwefelkupfer ab, und setzt dann zur abfiltrirten Flüssigkeit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Aus der Menge des gefällten Chlorsilbers bestimmt man dann den Gehalt an Chlor in der zur Untersuchung angewandten Chlorverbindung.

Die Auflösung des Titanchlorids in Wasser ist etwas milchicht; dies rührt von etwas Titansäure her, welche bei der Vermischung des Titanchlorids mit Wasser durch die dadurch entwickelte Wärme ausgeschieden worden ist. Man fällt zuerst die Titansäure durch Ammoniak, wobei ein Ueberschufs des Fällungsmittels vermieden werden mufs; darauf stellt man das Ganze so lange an einen sehr mäfsig erwärmten Ort, bis man in der Flüssigkeit das Ammoniak nicht mehr durch den Geruch bemerken kann, und filtrirt dann die Titansäure. Die von der Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Salpetersäure sauer, und fällt darauf mit salpetersaurer Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber.

Soll flüchtiges Antimonchlorid, welches der Antimonsäure entspricht, untersucht werden, so mufs zu dem Wasser, durch welches die Chlorverbindung zersetzt werden soll, so viel Weinsteinsäure hinzugesetzt werden, dafs nach der Zersetzung die Flüssigkeit klar bleibt. Man fällt dann zuerst die Antimonsäure durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelantimon; dies wird dann auf die Weise weiter untersucht, wie es S. 261. gezeigt worden ist. Die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit etwas schwefelsaurer Kupferoxydauflösung, um die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff zu zerstören, und fällt nach Abscheidung des Schwefelkupfers das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd.

Auf dieselbe Weise untersucht man die Chlorverbin-

dung des Antimons, welche dem Antimonoxyd entspricht, oder die Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure (Butyrum Antimonii). Bei der Untersuchung dieser Verbindung hat man weniger zu besorgen, dafs während der Zersetzung durch Wasser ein Verlust entsteht. Das Abwägen derselben und das Auflösen in Wasser kann daher auf die gewöhnliche Weise geschehen, und man hat hierbei nicht nöthig, jene Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, welche S. 545. angegeben worden sind.

Trennung des Chlors von Molybdän und Wolfram. — Die Trennung der Chlorwasserstoffsäure von der Molybdänsäure in den wäfsrigen Auflösungen des Chlormolybdäns ist mit ähnlichen Schwierigkeiten verknüpft, wie die der Chlorwasserstoffsäure von der selenichten Säure (S. 550.), da das molybdänsaure Silberoxyd selbst in heifser Salpetersäure sehr schwerlöslich ist. Man verfährt auf ähnliche Weise, wie bei der Untersuchung des Chlorselens. Das erhaltene geschmolzene und gewogene Chlorsilber mufs mit kohlensaurem Natron geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, das reducirte Silber abfiltrirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt werden, um zu sehen, ob es rein von molybdänsaurem Silberoxyd sei. Ist es damit verunreinigt gewesen, so erhält man in der Auflösung einen braunen Niederschlag von Schwefelmolybdän.

Will man aus der Auflösung des Chlormolybdäns in Wasser die Auflösung zuerst mit Schwefelwasserstoffgas behandeln, um die Molybdänsäure als braunes Schwefelmolybdän zu bestimmen, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber abzuscheiden, so stöfst man auch auf Schwierigkeiten, die darin bestehen, dafs es schwer ist, aus der Auflösung die Molybdänsäure vollständig als Schwefelmolybdän zu fällen. Man verfährt wie S. 282. angeführt worden ist, ver-

setzt die vom Schwefelmolybdän abfiltrirte Flüssigkeit mit etwas schwefelsaurer Kupferoxydauflösung, und fällt darauf die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber.

Was die Trennung der Wolframsäure von der Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung des Chlorwolframs betrifft, so ist diese so schwierig, dafs man sich begnügen mufs, blofs die Wolframsäure zu bestimmen, was sehr leicht auf die Weise geschehen kann, dafs man die Auflösung des Chlorwolframs mit Ammoniak übersättigt, sie zur Trocknifs abdampft, und die trockene Masse glüht, worauf Wolframsäure zurückbleibt. Würde man die ammoniakalische Auflösung des Chlorwolframs durch Salpetersäure sauer machen, so würde Wolframsäure, aber nicht die ganze Menge derselben, gefällt werden, und würde zu der abfiltrirten Flüssigkeit salpetersaure Silberoxydauflösung hinzugefügt werden, so würde Chlorsilber mit wolframsaurem Silberoxyd niedergeschlagen werden, welche beide nicht durch Salpetersäure zu trennen sind.

Trennung des Chlors vom Chrom. — Die Auflösung des Chromchlorids mufs ammoniakalisch gemacht werden, und zwar mufs man unmittelbar nach der Behandlung des Chlorids mit Wasser Ammoniak hinzufügen, damit durch Einwirkung der freien Chlorwasserstoffsäure auf Chromsäure sich nicht Chlor bilde. Man macht darauf die ammoniakalische Auflösung durch Salpetersäure sauer und versetzt sie mit salpetersaurer Silberoxydauflösung. Mit dem Chlorsilber fällt häufig, besonders aus nicht zu verdünnten Auflösungen, schwerlösliches chromsaures Silberoxyd, das aber durch verdünnte Salpetersäure und heifses Wasser leicht aufgelöst werden kann. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit kann man das überschüssige Silberoxyd durch Schwefelwasserstoffgas fällen, wodurch auch die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird, welches durch Ammoniak gefällt werden kann.

Bestimmung des Chlors in unlöslichen Ver-

bindungen. — Einige chlorhaltige Verbindungen sind in Wasser unlöslich, doch lösen sich mehrere von diesen in Säuren auf. Es ist dies bei manchen Verbindungen von Chlormetallen mit Metalloxyden der Fall. Hat man eine solche Verbindung zu untersuchen, so löst man sie in einer Säure auf, verdünnt die Auflösung mit Wasser, und versetzt sie mit einer Silberoxydauflösung, um auf dieselbe Weise durch Fällung von Chlorsilber den Chlorgehalt zu bestimmen, wie bei den in Wasser auflöslichen Chlorverbindungen. Als Auflösungsmittel nimmt man gewöhnlich Salpetersäure. Wenn die Verbindung hierdurch in der Kälte aufgelöst wird, so ist die Anwendung dieser Säure von keinem Nachtheile. Wenn indessen die Auflösung nur in der Wärme geschieht, so kann sich leicht ein kleiner Theil des Metalles, das mit dem Chlor verbunden ist, durch die Salpetersäure oxydiren und Chlor ausgetrieben werden. Dies geschieht jedoch nur in sehr wenigen Fällen, vorzüglich dann, wenn man die Chlorverbindung mit einem grofsen Ueberschusse von Salpetersäure bis zur Trocknifs abdampft, wodurch man überhaupt sehr viele Chlormetalle in salpetersaure Oxyde verwandeln kann. Hat man die Verbindung durch warme Digestion mit nicht concentrirter, sondern mit verdünnter Salpetersäure in einer Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel aufgelöst, und diese erst nach völligem Erkalten geöffnet, so wird man, nach Verdünnung mit Wasser, durch salpetersaure Silberoxydauflösung wohl fast immer die ganze Menge des Chlors als Chlorsilber erhalten.

Einige in Wasser unlösliche Chlormetalle lösen sich auch in verdünnten Säuren nicht auf, wie z. B. Chlorsilber und Quecksilberchlorür. Will man in einer kleinen Quantität von Chlorsilber die Menge des Silbers mit Genauigkeit bestimmen, so mufs man es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzen; es wird dadurch regulinisches Silber gebildet, während Chlorwasserstoffgas entweicht. Man bedient sich hierzu eines solchen Appa-

rates, wie S. 116. abgebildet ist; das Chlorsilber wird in die Kugel *g* gelegt und mit dieser gewogen. Man entwickelt auf die gewöhnliche Weise das Wasserstoffgas; es verwandelt sich das Chlorsilber schon bei einer nicht sehr starken Hitze in metallisches Silber. Wenn kein Chlorwasserstoffgas mehr entweicht, was man daran sehen kann, daſs keine weiſse Nebel mehr erzeugt werden, wenn man einen Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, an die Mündung der Glasröhre von der Glaskugel *g* hält, so läſst man das Ganze erkalten und wägt das metallische Silber. — Auf dieselbe Weise kann man überhaupt die meisten der Chlormetalle, deren Oxyde durch Erhitzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Metalle verwandelt werden, behandeln. Es ist dabei nur zu bemerken, daſs zur Reduction der Chlormetalle durch Wasserstoffgas eine etwas gröſsere Hitze erfordert wird, als zur Reduction der Oxyde. Von den häufiger vorkommenden Chlormetallen pflegt man indessen nur das Chlorblei noch auf diese Weise zu behandeln, wenn man es wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht in Wasser auflösen will. Bei der Reduction des Chlorbleies durch Wasserstoffgas muſs indessen eine möglichst geringe Hitze angewandt werden, weil sich bei stark erhöhter Temperatur etwas davon verflüchtigen kann.

Man bestimmt auf diese Weise gewöhnlich nur die Menge des Metalles; die der gebildeten Chlorwasserstoffsäure kann man auf die Weise erhalten, daſs man die vom Metall abgeleiteten Gase in verdünntes Ammoniak leitet, und aus der Auflösung, nach Uebersättigung derselben vermittelst Salpetersäure, die Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung fällt. Hat man indessen das Wasserstoffgas nicht sehr langsam über die Verbindung geleitet, so kann leicht etwas Chlorwasserstoffgas mit den Blasen des Wasserstoffgases entwichen sein.

Man kann das Chlorsilber noch auf eine andere Weise zerlegen und darin die Menge des Silbers quan-

titativ bestimmen. Es wird in einem kleinen Porcellantiegel mit dem doppelten Gewichte an kohlensaurem Natron, oder, was besser ist, mit dem doppelten Gewichte einer Mengung von 5 Theilen kohlensaurem Kali und 4 Theilen kohlensaurem Natron zusammengemengt und über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt. Das Silber wird dadurch schon vollständig, unter Entweichung von Kohlensäuregas, reducirt, wenn auch das Alkali nicht ganz in Fluſs kommt. Wenn kein Brausen mehr bemerkt wird, läſst man den Porcellantiegel vollständig erkalten, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser. Das Silber bleibt dann im fein zertheilten Zustande ungelöst zurück; es wird abfiltrirt, ausgesüſst, geglüht und gewogen. Diese Methode wird mit vielem Vortheil angewandt, wenn es nicht angeht, das geschmolzene Chlorsilber in eine Glaskugel zu bringen; sie ist besonders dann vortheilhaft, wenn man bei einer Analyse das erhaltene Chlorsilber in einem Porcellantiegel geschmolzen und darauf gewogen hat, und nun bestimmen will, ob das Chlorsilber ganz rein ist. Es wird hierauf mit kohlensaurem Alkali überschüttet und geglüht, worauf sich dann leicht aus der Menge des erhaltenen Silbers ersehen läſst, ob das zur Untersuchung angewandte Chlorsilber die richtige Zusammensetzung hatte oder nicht.

Aus der vom reducirten Silber abfiltrirten Flüssigkeit kann nach Uebersättigung derselben vermittelst Salpetersäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber gefällt werden.

Um das Quecksilberchlorür zu zerlegen, braucht man es nur mit einer Auflösung von reinem Kali zu digeriren. Die vom Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Chlor als Chlorkalium. Man macht die Auflösung durch Salpetersäure sauer, und versetzt sie mit der salpetersauren Silberoxydauflösung, um das Chlor als Chlorsilber zu fällen. Aus dem erhaltenen Quecksilberoxy-

dul könnte man auf verschiedene Weise die Menge des Quecksilbers bestimmen; es ist indessen besser, eine neue Quantität des Quecksilberchlorürs im gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure und mit einer Auflösung von phosphorichter Säure zu behandeln, um auf die Weise, wie es S. 172. gezeigt worden ist, die Menge des metallischen Quecksilbers zu bestimmen.

Zersetzung der Chlorverbindungen vermittelst Schwefelwasserstoffgas. — Mehrere in Wasser und in Säuren unlösliche Verbindungen von Chlor mit solchen Metallen, die aus ihren Auflösungen vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, können auf die Weise untersucht werden, dafs man eine gewogene Menge davon im fein gepulverten Zustande in einer Flasche, die verschlossen werden kann, mit Wasser mengt, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange leitet, bis nichts mehr davon absorbirt wird. Das Metall verwandelt sich dadurch in Schwefelmetall, und das Chlor in Chlorwasserstoffsäure, welche sich auflöst. Man filtrirt das Schwefelmetall, und setzt zu der abfiltrirten Flüssigkeit eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, wodurch wegen des aufgelösten Schwefelwasserstoffs Schwefelkupfer gefällt wird. Man filtrirt dies ab, und fällt aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber. Aus dem erhaltenen Schwefelmetall und dem Chlorsilber kann die Zusammensetzung der Substanz bestimmt werden. — Es ist hierbei nothwendig, dafs, nachdem man einige Zeit Schwefelwasserstoffgas durch das Gemenge geleitet hat, man dasselbe umschüttelt, damit alle Theile der gepulverten Substanz mit dem Schwefelwasserstoffgas in Berührung kommen. Ob kein Gas mehr absorbirt wird, sieht man daran, dafs, nachdem man das Gemenge längere Zeit geschüttelt hat, es doch noch nach Schwefelwasserstoffgas riecht.

Zersetzung der Chlorverbindungen ver-

mit-

mittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniak oder Schwefelbaryum. — Man kann die in Wasser unlöslichen Chlorverbindungen noch auf eine andere Weise untersuchen, welche auch bei den Chlorverbindungen angewandt werden kann, deren Metalle aus neutralen Auflösungen durch auflösliche Schwefelverbindungen vollständig als Schwefelmetalle gefällt werden können, wie dies der Fall beim Mangan, Eisen, Zink und Kobalt ist. Man übergiefst eine gewogene Menge der zu untersuchenden Chlorverbindung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, oder einer anderen auflöslichen Schwefelverbindung. Dies geschieht am besten in einer Flasche, die verschlossen werden kann, damit das Ganze einer sehr gelinden Digestionswärme ausgesetzt werden kann. Nachdem das entstandene Schwefelmetall abfiltrirt worden ist, zersetzt man die abfiltrirte Flüssigkeit, welche Chlorwasserstoff-Ammoniak, oder Chlorbaryum und überschüssig zugesetztes Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder Schwefelbaryum enthält, vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, und setzt darauf, um allen Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit zu entfernen, eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzu. Nach dem Filtriren fällt man aus der Flüssigkeit durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber, und bestimmt daraus die Menge des Chlors, das in der zur Untersuchung angewandten Substanz enthalten war.

Zersetzung der Chlorverbindungen vermittelst Schwefelsäure. — Aus den meisten nicht flüchtigen Chlormetallen, die man im festen Zustande untersucht, kann man auf dieselbe Weise, wie bei den Fluorverbindungen, durch concentrirte Schwefelsäure das Chlor als Chlorwasserstoffgas verjagen, und dann aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds die Menge des Metalles berechnen, das mit dem Chlor verbunden war; der Gehalt an Chlor ergiebt sich dann aus dem Verluste. — Sehr viele dieser Chlormetalle werden erst

bei Anwendung von Hitze durch die Schwefelsäure zersetzt; andere lassen sich indessen gar nicht dadurch zerlegen, und noch andere werden auf eine solche Weise zerlegt, dafs die quantitative Bestimmung des mit dem Chlor verbundenen Metalles nicht dadurch bewerkstelligt werden kann. Quecksilberchlorid wird durch Schwefelsäure, selbst in der Wärme, gar nicht zersetzt; Quecksilberchlorür wird in der Wärme durch Schwefelsäure, unter Entwickelung von schweflichter Säure, in Quecksilberchlorid und in schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt; Chlorgold hinterläfst bei der Behandlung mit Schwefelsäure in der Wärme metallisches Gold, während sich Chlor und Chlorwasserstoffgas entwickeln; und Zinnchlorür desoxydirt die Schwefelsäure. Die übrigen häufiger vorkommenden Chlormetalle werden durch die Schwefelsäure mehr oder weniger leicht, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas, in schwefelsaure Oxyde verwandelt. Am schwersten geschieht dies vielleicht beim Chlorsilber; es verwandelt sich dies erst nach wiederholter Behandlung mit Schwefelsäure in der Wärme in schwefelsaures Silberoxyd.

Trennung flüchtiger Chlormetalle von nicht flüchtigen. — Mehrere flüchtige Chlormetalle bilden mit den Chlorverbindungen der Metalle, deren Oxyde starke Basen sind, Doppelverbindungen, in welchen oft durch Erwärmung die flüchtigen Chlorverbindungen von den nicht flüchtigen getrennt werden können. v. Bonsdorff (Poggendorff's Annalen, Bd. XVII. S. 115.) bediente sich dieser Methode, um die Doppelverbindungen, welche das Quecksilberchlorid mit Chlormetallen bildet, zu analysiren. Er bediente sich dazu eines sehr einfachen Apparates, der aus einem, aus einer Glasröhre von $\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser geblasenen Kölbchen bestand, welches 6 Zoll lang war, eine Kugel am einen Ende, und eine kugelförmige Erweiterung am oberen Theile hatte, auch am offenen Ende etwas ausgezo-

gen worden war, so dafs hier die Mündung ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser hielt.

Die Analyse wurde auf eine Weise bewerkstelligt, die zwar auf den ersten Blick nur annähernd scheinen kann, die aber, sorgfältig durchgeführt, genaue und zuverlässige Resultate lieferte. Nachdem die zu untersuchende Verbindung in den tarirten Apparat gethan und gewogen worden war, wurde in die Mündung desselben ein nicht ganz dicht schliefsender Korkstöpsel eingesteckt. Durch gelinde Erwärmung der Kugel durch eine Lampe trieb man zuerst das Krystallwasser aus, damit es sich in dem oberen Theile des Kolbens sammele, wo es durch die erwähnte Erweiterung am Zurückfliefsen gehindert wurde. Dieses Wasser wurde durch Fliefspapier fortgenommen, oder auch durch sehr gelinde Erwärmung fortgetrieben, wobei entweder nichts, oder ein kaum merklicher Anflug von Quecksilberchlorid auf der untern Seite des Kolbens zurückblieb. Nachdem die Mündung wiederum durch einen Pfropfen verschlossen worden war, wurde durch eine abermalige Erhitzung der Kugel das noch zurückgebliebene Wasser völlig ausgetrieben, und auch aus dem oberen Theile völlig verjagt. Bei Wägung des erkalteten Apparates ergab sich dann das Gewicht des Wassers aus dem Verluste. Unter steter Verschliefsung der Mündung durch einen Pfropfen, wie zuvor, wurde darauf das Quecksilberchlorid durch stärkere Erhitzung in die Höhe getrieben, so dafs sich der gröfste Theil des Sublimats noch unterhalb der kugelförmigen Erweiterung sammelte. Bei abermaliger Wägung des erkalteten Apparates fand sich dann niemals etwas vom Sublimate verflüchtigt. Durch einen Schnitt zwischen der Kugel und dem Theile der Röhre, wo das Sublimat safs, konnte man nun leicht beide Chlorverbindungen trennen und jedes wägen. Da indessen dem Quecksilberchlorid noch ein oder einige Milligrammen Wasser anhängen

konnten, so befreite man dasselbe davon auf die Weise, dafs man es über concentrirter Schwefelsäure trocknete. Wenn die rückständige Chlorverbindung ein Glühen beim Zutritt der Luft vertragen konnte, so geschah dies mit der abgeschnittenen Kugel des Kolbens. Wenn dieselbe vor und nach dem Glühen gewogen wurde, so erfuhr man, ob noch etwas Quecksilberchlorid zurückgeblieben war.

Trennung des Chlors von der Kohle. — Auf eine ganz andere Weise, wie alle angeführte Chlorverbindungen, werden die in Wasser unlöslichen Verbindungen des Chlors mit Kohle untersucht. Man behandelt eine kleine gewogene Menge derselben mit Kupferoxyd auf eine Weise, wie es im 53sten Abschnitt beschrieben werden soll, und bestimmt die Menge der erhaltenen Kohlensäure, woraus sich die der Kohle, und durch den Verlust die des Chlors ergiebt.

Es sind die Chlormetalle oft in gröfseren, oft aber auch in sehr kleinen Mengen in andern, in der Natur vorkommenden Verbindungen enthalten, wie z. B. in Fluorverbindungen, in arseniksauren, phosphorsauren, kohlensauren und kieselsauren Verbindungen.

Trennung des Chlors in kieselsauren Verbindungen. — Wenn kieselsaure Verbindungen Chlormetalle enthalten und sich durch Säuren zersetzen lassen, so behandelt man sie in der Kälte mit Salpetersäure. Wird die Verbindung nur in der Wärme durch Säuren zerlegt, so mufs man sie damit in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen wird, digeriren lassen. Es wird dann zuerst die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt, und darauf zu der abfiltrirten Flüssigkeit salpetersaure Silberoxydauflösung gesetzt, um das Chlor zu fällen. Aus der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit scheidet man zuerst durch Chlorwasserstoffsäure das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd ab, und bestimmt dann die Menge der übrigen Basen, die noch zugegen sind, nach den frü-

her angegebenen Methoden. Zu diesen in der Natur vorkommenden Verbindungen gehört der Sodalith, Eudialith und Pyrosmalith.

Lassen sich kieselsaure Verbindungen, die Chlormetalle enthalten, durch Säuren nicht zersetzen, so muſs man sie mit kohlensaurem Alkali glühen. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, wodurch kohlensaures Alkali und Chlorkalium oder Chlornatrium aufgelöst werden. Man übersättigt dann die Auflösung mit Salpetersäure, und fällt das Chlor durch salpetersaure Silberoxydauflösung.

Trennung des Chlors in Fluorverbindungen, so wie in arseniksauren, phosphorsauren und kohlensauren Verbindungen. — Die Analyse der Fluorverbindungen, so wie der arseniksauren, phosphorsauren und kohlensauren Verbindungen, welche Chlormetalle enthalten, geschieht auf die Weise, daſs man eine gewogene Menge davon, wenn es sein kann, in der Kälte in Salpetersäure auflöst, die Auflösung mit Wasser verdünnt und mit salpetersaurer Silberoxydauflösung versetzt. Es ist gut, zur Bestimmung des Chlors, in allen diesen Verbindungen eine besonders abgewogene Menge davon anzuwenden. Die Fluorverbindungen müssen in einem Platingefäſs aufgelöst werden, in welchem man sie mit Wasser verdünnt und durch salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber fällt. Wenn nur eine höchst geringe Menge des Fluormetalles zugegen ist, kann die Verbindung auch in gläsernen Gefäſsen zersetzt werden. Enthält eine solche Verbindung nur eine sehr geringe Menge Chlormetall, und ist in derselben zugleich eine groſse Menge Phosphorsäure, welche sich nicht mit groſser Genauigkeit bestimmen läſst, vorhanden, so ist es nicht möglich, den Gehalt an Fluor unmittelbar zu bestimmen. Dies ist z. B. bei mehreren Varietäten des Apatits der Fall. Man bestimmt dann in zwei verschiedenen abgewogenen Mengen die Quantität des Chlors und die der Basen,

welche theils als Oxyde mit der Phosphorsäure, theils als Metalle mit Fluor und Chlor verbunden sind. Ein anderer Theil der Verbindung wird dann noch mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron geglüht und nach dem Glühen mit Wasser behandelt; man erhält so eine Auflösung von phosphorsaurem Natron und Fluornatrium, welche man auf die Weise, wie es S. 538. angegeben worden ist, untersucht.

Bestimmung der Chlorsäure und Ueberchlorsäure in ihren Verbindungen. — Was die Oxydationsstufen des Chlors und deren Verbindungen mit Basen betrifft, so hat die Untersuchung derselben oft grofse Schwierigkeiten. Um in chlorsauren und überchlorsauren Salzen die Menge des Chlors, das die Säure enthält, und die Menge des Metalles, das in dem Oxyde enthalten ist, zu bestimmen, ist es am besten, eine gewogene Menge des Salzes anhaltend zu glühen; es verwandelt sich dies dann in Chlormetall, während Sauerstoff entweicht. Enthält das Salz kein Krystallisationswasser, so kann die Zusammensetzung desselben leicht aus der Menge des erhaltenen Chlormetalles berechnet werden. Man könnte auch aus dem Volum des entweichenden Sauerstoffgases die Menge der Chlorsäure bestimmen.

Die Chlorsäure kann in ihren Auflösungen durch verschiedene reducirende Substanzen, wie Schwefelwasserstoff u. s. w., in Chlorwasserstoffsäure verwandelt werden, und in dieser, nachdem der Ueberschufs des Schwefelwasserstoffs durch schwefelsaure Kupferoxydauflösung zerstört, durch salpetersaure Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber bestimmt werden, aus welchem man den Gehalt an Chlorsäure berechnen kann.

Was die Ueberchlorsäure betrifft, so könnte man dieselbe in vielen Fällen als überchlorsaures Kali von andern Substanzen trennen (S. 9.).

Bestimmung der unterchlorichten Säure in unterchlorichtsauren Verbindungen. — Wich-

tiger, in technischer Hinsicht, ist die Analyse der unterchlorichtsauren Salze. Besonders hat man die Auflösungen des unterchlorichtsauren Natrons und Kali's, gemengt mit Chlornatrium und Chlorkalium, und ganz vorzüglich die unterchlorichtsaure Kalkerde, gemengt mit Chlorcalcium und Kalkhydrat, — welche Verbindung gewöhnlich Chlorkalk genannt wird, — oft zu untersuchen, da diese Verbindungen als Bleichmittel und als Zerstörungsmittel von Miasmen häufig gebraucht werden, und es deshalb wichtig ist, zu wissen, eine wie grofse Menge Chlor sie bei Behandlung mit Säuren entwickeln. Was die Untersuchung des Chlorkalks, oder vielmehr die Bestimmung des Chlors betrifft, welches von einer gewogenen Menge des Chlorkalks bei Behandlung mit Säuren entwickelt wird, so hat Gay-Lussac früher (*Annales de Chimie et de Physique, T. XXVI. pag.* 162.) ein Verfahren dazu für technische Zwecke angegeben. Dieses besteht darin, dafs man eine gewogene Menge des Chlorkalks mit einer bestimmten Menge Wasser zerreibt, und damit eine bestimmte Menge einer mit Wasser verdünnten Auflösung von Indigo in Schwefelsäure entfärbt. Die gröfsere oder geringere Menge der entfärbten Indigoauflösung bestimmt die Menge des Chlors, welche durch die Schwefelsäure der Indigoauflösung aus dem Chlorkalke ausgetrieben wird. Wenn man jedoch nicht die gehörige Vorsicht hierbei gebraucht, so giebt dieses Verfahren oft unsichere Resultate. Es verändert sich nämlich die mit Wasser verdünnte Indigoauflösung, wenn sie längere Zeit aufbewahrt wird; auch entweicht zuweilen etwas Chlor, das durch die Schwefelsäure der Indigoauflösung aus der Verbindung ausgetrieben wird, ehe es den Indigo entfärbt. Dies ist der Fall, wenn die Mengung sehr langsam geschieht. Der Erfolg des Resultats hängt daher bei diesem Verfahren sehr von der gröfseren oder geringeren Geschwindigkeit ab, mit welcher beide Flüssigkeiten gemischt werden.

Marezeau (Poggendorff's Annalen, Bd. XXII. S. 273.) hat deshalb eine andere Methode angegeben, um für technische Zwecke den Chlorkalk auf die Menge des Chlors zu untersuchen, welches aus demselben durch Säuren entwickelt wird. Es besteht dasselbe darin, dafs man eine gewogene Menge des zu untersuchenden Chlorkalks mit einer bestimmten Menge Wassers zerreibt, und davon vorsichtig nach und nach so viel zu einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul setzt, dessen Gehalt an Quecksilber man kennt, und welche mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure im Uebermaafse vermischt ist, dafs der durch die Chlorwasserstoffsäure entstandene Niederschlag von Quecksilberchlorür vollständig verschwunden ist. Das Quecksilberchlorür, dessen Menge man durch den Gehalt der Quecksilberoxydulauflösung kennt, gebraucht eben so viel Chlor, als es enthält, um in Quecksilberchlorid verwandelt und im Wasser gelöst zu werden.

Gay-Lussac hat in neueren Zeiten (*Annales de Chimie et de Physique*, *T. LX. pag.* 225.) die Methoden, den Chlorkalk zu untersuchen, noch mehr vervollkommnet, und aufser den bekannten Methoden, vermittelst Indigo- und salpetersaurer Quecksilberoxydulauflösung die Untersuchung zu bewerkstelligen, noch zwei neue Mittel dazu in Anwendung gebracht, nämlich die arsenichte Säure und das Kaliumeisencyanür, welche beide in Auflösungen sich nicht, wie die Indigoauflösung, verändern, und daher lange aufbewahrt werden können. Die richtige Anwendung dieser neuen Methoden ist an dem angeführten Orte so ausführlich und vortrefflich beschrieben, dafs hier nur darauf hingezeigt zu werden braucht.

Wenn der Chlorkalk blofs aus unterchlorichtsaurer Kalkerde, gemengt mit der Menge von Chlorcalcium, die bei der Bereitung desselben entstehen mufs, besteht, so kann die Menge des Chlors, welche durch Säuren daraus entwickelt wird, wohl bei wissenschaftlichen Unter-

suchungen am genauesten auf die Weise bestimmt werden, dafs man eine gewogene Menge Chlorkalk in einem passenden Apparate mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und das entweichende Chlorgas durch verdünntes Ammoniak leitet; man übersättigt dann dies mit Salpetersäure und versetzt es mit salpetersaurer Silberoxydauflösung, um alles Chlor als Chlorsilber zu fällen. Es kann hierzu ein solcher Apparat angewandt werden, wie S. 358. abgebildet ist, doch hat man nicht nöthig, so viele Flaschen mit Ammoniak mit der Entbindungsflasche zu verbinden, wie dort angegeben ist. Um zuletzt alles Chlor aus dem leeren Raume der Entbindungsflasche durch das Ammoniak absorbiren zu lassen, kann man sich einer Auflösung von kohlensaurem Kali bedienen; man mufs hierbei nur darauf sehen, dafs in der Entbindungsflasche immer ein Ueberschufs von Schwefelsäure bleibt.

Diese Methode der Prüfung läfst sich indessen nicht anwenden, wenn der Chlorkalk chlorsaure Kalkerde enthält. Dies ist sehr häufig der Fall, besonders wenn bei Bereitung desselben nicht alle Erwärmung vermieden worden und das Kalkhydrat mit einem Uebermaafse von Chlor behandelt worden ist.

Trennung der chlorsauren und überchlorsauren Salze von Chlorverbindungen. — Ist in einer Auflösung ein chlorsaures oder überchlorsaures Salz, und zugleich eine Chlorverbindung, und soll die Menge beider für sich bestimmt werden, so kann dies ohne Schwierigkeiten geschehen, wenn keine unterchlorichtsaure Verbindung noch zugleich darin enthalten ist. Man setzt zu der Auflösung, wenn sie keine freie Base enthält, salpetersaure Silberoxydauflösung, wodurch nur das Chlor der Chlorverbindung als Chlorsilber gefällt wird; man kann daher aus dem Gewichte desselben leicht den Gehalt an Chlor in der Chlorverbindung berechnen. Wenn man nun einen andern Theil der Auflösung bis zur Trocknifs abdampft, darauf glüht und wiederum in Wasser oder

in sehr verdünnter Salpetersäure auflöst, und die Auflösung mit salpetersaurer Silberoxydauflösung versetzt, so wird sowohl das Chlor der Chlorverbindung, als auch das der chlorsauren Verbindung als Chlorsilber gefällt. Man braucht nun blofs im Chlorsilber den Gehalt an Chlor zu bestimmen, und die schon bekannte Menge des Chlors in der Chlorverbindung davon abzuziehen. Man findet auf diese Weise den Gehalt an Chlor in der chlorsauren Verbindung, woraus sich leicht die Menge der Chlorsäure berechnen läfst.

L. Brom.

Bestimmung des Broms. — In seinen Verbindungen mit Metallen und mit Wasserstoff kann das Brom ganz auf dieselbe Weise vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung bestimmt werden, wie das Chlor in seinen Verbindungen (S. 543.). Man behandelt, löst sich die Bromverbindung in Wasser auf, die Auflösung ganz wie die der entsprechenden Chlorverbindungen; das erhaltene Bromsilber scheidet sich auf dieselbe Weise wie das Chlorsilber aus, wird nach dem Trocknen auf dieselbe Weise wie dieses geschmolzen, und aus dem Gewichte desselben das des Broms berechnet.

In flüchtigen Bromverbindungen wird das Brom auch auf dieselbe Weise bestimmt, wie in den entsprechenden flüchtigen Chlorverbindungen das Chlor (S. 544.). Die flüchtigen Bromverbindungen sind minder flüchtig, als die entsprechenden des Chlors. — Auch in unlöslichen Bromverbindungen wird das Brom, wie das Chlor, in unlöslichen Chlorverbindungen abgeschieden (S. 557.). — Die Trennung der flüchtigen Brommetalle von nicht flüchtigen geschieht ebenfalls wie bei den entsprechenden Chlorverbindungen (S. 562.).

Auch durch Schwefelsäure können die Bromverbindungen wie die Chlorverbindungen zerlegt und aus dem

erhaltenen schwefelsauren Oxyd die Menge des Broms berechnet werden (S. 561.).

Da bei der Zersetzung der Brommetalle durch Schwefelsäure Bromwasserstoffgas, schweflichte Säure und Brom entwickelt werden, so muſs man die Zersetzung nicht in einem Platintiegel, sondern in einer Porcellanschale, oder in einem Porcellantiegel bewirken. Einige Brommetalle werden indessen durch die Schwefelsäure nicht zersetzt, wie z. B. das Quecksilberbromid.

Soll freies Brom seiner Quantität nach bestimmt werden, so geschieht dies auf eine ähnliche Weise, wie beim freien Chlor (S. 542.). Man behandelt es, es mag nun rein, mit Wasser gemengt, oder in demselben aufgelöst sein, vorsichtig mit einem Ueberschusse von Ammoniak, wodurch alles Brom unter Entbindung von Stickstoffgas sich in Bromwasserstoff-Ammoniak verwandelt. Durch die starke Einwirkung können leicht, bei Mangel an Vorsicht, einige Nebel von Bromwasserstoff-Ammoniak entweichen. Die Auflösung wird nach gehöriger Verdünnung mit Wasser durch Salpetersäure sauer gemacht, und das Brom als Bromsilber, vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung, gefällt.

Trennung des Broms vom Chlor. — Es ist, wie man aus dem so eben Angeführten ersieht, sehr leicht, das Brom mit groſser Genauigkeit in seinen Verbindungen zu bestimmen, wenn dieselben rein und nicht in andern Verbindungen enthalten sind. Aber diese Bestimmung des Broms hat bei weitem weniger Interesse, als die, wenn die Verbindungen mit Chlorverbindungen zusammen vorkommen, was am häufigsten der Fall ist.

Da Chlor und Brom und die entsprechenden Verbindungen beider so groſse Aehnlichkeit haben, so kennt man noch keine genaue Abscheidung des Broms vom Chlor, und die Bestimmung des erstern muſs in den meisten Fällen auf mittelbare Weise geschehen.

Eine sichere Methode der Bestimmung des Broms,

wenn die Verbindung desselben mit Chlorverbindungen gemeinschaftlich vorkommt, ist folgende: Man fällt aus der Auflösung unter den gehörigen Vorsichtsmaafsregeln, vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung, gemeinschaftlich Chlor und Brom als Chlor- und Bromsilber. Der getrocknete Niederschlag wird auf die bekannte Weise geschmolzen und seinem Gewichte nach bestimmt. Von dem geschmolzenen Kuchen nimmt man so viel aus dem Porcellantiegel, als man auf die Weise erhalten kann, dafs man den Tiegel schwach erhitzt, wodurch die Silberverbindung an den Seiten schmilzt, und das Meiste davon durch einen Glasstab herausgeschoben werden kann. Eine gewogene Menge legt man in eine Glaskugel und leitet durch dieselbe trocknes Chlorgas, während man sie erhitzt. Die ganze Menge der Silberverbindung verwandelt sich dadurch unter Verjagung des Broms in Chlorsilber, das weniger wiegt, als die Mengung des Chlor- und Bromsilbers zuerst. Man kann sich dazu, wenn man nicht das Brom auffangen will, eines Apparates bedienen, wie S. 116. abgebildet ist. Den Gewichtsunterschied zwischen dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber, und dem daraus gebildeten reinen Chlorsilber, mufs man mit 1,826 multipliciren, um die Menge des Broms zu erhalten, die durch das Chlorgas aus dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber ausgetrieben worden ist. Die Rechnung beruht darauf, dafs sich die Brommenge zu jenem Gewichtsunterschied verhält, wie das Atomengewicht des Broms zur Differenz der Atomengewichte des Broms und Chlors. Die Menge des Chlors findet man, wenn man die Silbermenge in dem zuletzt erhaltenen Chlorsilber, welche auch in dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber enthalten ist, abzieht von diesem Gemenge, wodurch man das gemeinschaftliche Gewicht von Chlor und Brom erhält, von welchem man das der berechneten Menge Brom abzieht.

Nach **Berzelius** (dessen XV. Jahresbericht, S. 197.) läfst sich diese Methode mit gleicher Sicherheit umkehren.

Die Mengung von geschmolzenem Chlor- und Bromsilber wird in dem Porcellantiegel, in welchem man sie geschmolzen hat, auf die Weise reducirt, dafs man ein Stückchen destillirtes Zink oder reines Eisen darauf legt. Nach 24 Stunden ist die Reduction erfolgt. Mit einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure macht man die Flüssigkeit sauer. Das reducirte Silber löst sich nun vollständig von den Wänden des Tiegels ab; man zerkrümelt es und kocht es aus, zuerst mit saurem und dann mit reinem Wasser, glüht und wägt es. Darauf berechnet man, wie viel Chlor nothwendig ist, um dieses Silber in Chlorsilber zu verwandeln, nimmt den Unterschied von diesem und dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber und rechnet auf gleiche Weise.

Eine andere Methode, Chlor vom Brom zu trennen, und letzteres unmittelbar zu bestimmen, hat Berzelius angegeben (dessen Lehrbuch, Bd. I. S. 251.): Es ist hierbei nothwendig, dafs, wenn Chlor und Brom mit Metallen oder mit Wasserstoff in der zu untersuchenden Verbindung enthalten sind, sie davon zu trennen, um sie in freien Zustand zu versetzen. Zu diesem Ende wird die Verbindung mit gepulvertem Mangansuperoxyd gemengt und in ein tubulirtes Retörtchen gebracht, welches man mit einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage versehen hat. In die Retorte wird Schwefelsilber im Ueberschusse gebracht, nachdem diese mit einem Fünftel Wasser vermischt worden ist. Man erhitzt darauf die Retorte. Das Chlorbrom, in welchem mehr oder weniger einer seiner Bestandtheile vorherrscht, verdichtet sich in der recht kalt gehaltenen Vorlage, und wird in dem in der Vorlage befindlichen Wasser aufgelöst. Das Verschwinden der röthlichen Dämpfe zeigt, dafs die Operation beendet ist. Man sättigt darauf die Auflösung des chlorhaltigen Broms in Wasser vollständig mit Chlorgas, und setzt so viel Kalihydrat hinzu, bis die Flüssigkeit farblos ist. Dabei bildet sich Chlorkalium, nebst chlorsaurem und bromsaurem Kali. Die Lösung wird nun mit salpetersaurem Silberoxyd ge-

fällt, wodurch Chlorsilber und bromsaures Silberoxyd niedergeschlagen werden. Der ausgewaschene Niederschlag wird in einer verkorkten Flasche mit Barytwasser macerirt, wodurch sich in der Flüssigkeit bromsaure Baryterde bildet, ohne dafs Chlorsilber zersetzt wird. Nach Abdampfung des Barytwassers, welches im Ueberschusse angewendet werden mufste, erhält man krystallisirte bromsaure Baryterde, die zur sicheren Befreiung von jeder Spur von Chlorbaryum mit ein wenig gewöhnlichem Weingeist gewaschen werden kann, worauf man sie durch Glühen in Brombaryum verwandeln kann.

Durch keine von diesen Methoden, besonders indessen nicht durch die erstere, kann man sehr kleine Mengen von Bromverbindungen, die in sehr grofsen Mengen von Chlorverbindungen enthalten sind, auch nur annähernd mit Sicherheit bestimmen. Dieser Fall ist indessen der allerhäufigste, da das Brom nur in Mineralwassern und in Salzsoolen gefunden worden ist, wo es meistentheils einen äufserst geringen Bestandtheil gegen grofse Mengen von Chlorverbindungen ausmacht.

Hat man eine sehr grofse Menge eines solchen Mineralwassers oder einer solchen Salzsoole, so ist es möglich, den Bromgehalt so zu concentriren, dafs er auf eine sichere Weise bestimmt werden kann. Man fällt in einem bestimmten Volum oder Gewicht des Wassers, vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung, die gemeinschaftliche Menge von Chlor und Brom als Chlor- und Bromsilber, dessen Menge man bestimmt. Ist das Wasser alkalisch, so wird es durch Salpetersäure vorher sauer gemacht. Darauf setzt man zu einem andern nicht unbeträchtlichen Volum oder Gewicht des Wassers vorsichtig salpetersaure Silberoxydauflösung, so dafs nur der gröfste Theil, nicht alles Chlor als Chlorsilber fällt, filtrirt dasselbe und bestimmt sein Gewicht. So lange noch nicht alles Chlor gefällt ist, ist alles Brom noch aufgelöst; setzt man darauf zu der filtrirten Auflösung ferner

noch Silberoxydauflösung hinzu, so daſs diese zuletzt im Ueberschusse vorhanden ist, so fällt das noch zuvor nicht gefällte Chlor und alles Brom als Silberverbindung nieder, und in diesem Niederschlage kann der Bromgehalt gegen den Chlorgehalt so erhöht worden sein, daſs man mit Vortheil sich der oben angeführten Methode zur Bestimmung des Broms, die gemengte Silberverbindung vermittelst Chlorgas in reines Chlorsilber zu verwandeln, bedienen kann.

Bestimmung der Bromsäure. — In vielen ihrer Verbindungen kann die Bromsäure auf eine ähnliche Weise, wie die Chlorsäure, bestimmt werden (S. 566.). Werden sie nämlich geglüht, so verwandeln sie sich unter Entwickelung von Sauerstoffgas in Brommetalle, in welchen das Brom auf die gewöhnliche Weise bestimmt werden kann.

Vielleicht könnte die Bromsäure in manchen Fällen als bromsaures Silberoxyd abgeschieden werden, das, wie Chlorsilber, in Ammoniak löslich, in verdünnter Salpetersäure aber unlöslich ist.

LI. Jod.

Bestimmung des Jods. — Auch das Jod kann in seinen auflöslichen Verbindungen mit Metallen und Wasserstoff auf eine ähnliche Weise wie das Chlor und Brom, vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung, als Jodsilber bestimmt werden. Enthält die Auflösung kohlensaure Salze, so ist es gut, die Auflösung vermittelst Salpetersäure nicht vor dem Zusatze der Silberoxydauflösung sauer zu machen, sondern erst nach dem Zusatze derselben. Es könnte sich nämlich im ersteren Falle freies Jod abscheiden, welches durch Silberoxydauflösung nicht vollständig in Jodsilber verwandelt wird.

Das Jodsilber wird nach dem Trocknen auf dieselbe Weise behandelt, wie das Chlorsilber.

Ist Jod in unlöslichen Verbindungen enthalten, so behandelt man diese, um sie zu zersetzen, mit kohlensaurem Kali und Natron, mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wie die entsprechenden Chlorverbindungen (S. 557. und S. 560.).

Auch durch Schwefelsäure kann man die meisten Jodverbindungen auf ähnliche Weise wie die Chlorverbindungen zersetzen und in schwefelsaure Oxyde verwandeln (S. 561.). Da bei der Zersetzung der Jodmetalle durch Schwefelsäure schweflichte Säure und Jod entwickelt wird, so darf man auch hierbei keine Platingefäfse anwenden. Aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds berechnet man die Menge des Metalles; die Menge des Jods findet man auf diese Weise durch den Verlust. Einige Jodmetalle, wie z. B. das Quecksilberjodid, werden durch die Schwefelsäure nicht zersetzt.

Trennung des Jods vom Chlor. — Die gewöhnliche und gewifs bis jetzt fast noch die beste Trennungsart des Jods vom Chlor in den im Wasser auflöslichen Verbindungen ist die, dafs man vermittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd aus der neutralen, oder auch sauren Auflösung gemeinschaftlich Chlorsilber und Jodsilber fällt, und die Fällung mit Ammoniak digerirt, welches das Chlorsilber auflöst, das Jodsilber indessen ungelöst hinterläfst. Letzteres wird abfiltrirt und seiner Menge nach bestimmt. Aus der abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit fällt man darauf das aufgelöste Chlorsilber vermittelst eines Ueberschusses von einer Säure.

Oft ist es indessen besser, zu der Auflösung der Chlor- und Jodverbindungen vor dem Zusatze der salpetersauren Silberoxydauflösung einen Ueberschufs von Ammoniak hinzuzusetzen, um zu sehen, ob nicht in der Flüssigkeit Substanzen enthalten sind, welche durch Ammoniak gefällt werden können. In der ammoniakalischen Flüssigkeit fällt man darauf durch die Silberoxydauflösung

sung

sung das Jodsilber, und nach der Abscheidung desselben das Chlorsilber durch Uebersättigung vermittelst einer Säure.

Die Methode, Chlorsilber vom Jodsilber durch Ammoniak zu trennen, giebt indessen Resultate, welche nicht ganz genau sein können, weil das Jodsilber nicht vollständig unauflöslich im Ammoniak ist. Es ist daher gut, hierbei kein zu grofses Uebermaafs von Ammoniak zur Auflösung des Chlorsilbers anzuwenden.

Nach Fuchs fällt man das Jod als Jodsilber besser aus den Auflösungen seiner Verbindungen, wenn man zu denselben eine Auflösung von Chlorsilber in einem Ueberschusse von Ammoniak setzt.

Eine eben so sichere Bestimmung des Jods, wie die angeführte, wenn dasselbe mit Chlor in Verbindungen enthalten ist, ist, dafs man beide gemeinschaftlich, vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung, als Chlor- und Jodsilber fällt, und das geschmolzene und gewogene Gemenge beider in reines Chlorsilber, vermittelst eines Stromes von trockenem Chlorgase, verwandelt, wie dies bei der Verwandlung eines Gemenges von Chlor- und Bromsilber, S. 572., gezeigt worden ist. Die Rechnung, um das Jod zu finden, ist auch ganz der an diesem Orte angeführten ähnlich. Der Gewichtsunterschied zwischen dem Gemenge von Chlor- und Jodsilber und dem daraus gebildeten Chlorsilber mufs mit 1,389 multiplicirt werden, um die Menge des Jods zu finden, die durch das Chlorgas aus dem Gemenge von Chlor- und Jodsilber ausgetrieben worden ist.

Will man indessen kleine Mengen von Jod sicherer und unmittelbar bestimmen, so kann man sich einer Methode bedienen, welche bei der Trennung des Chlors vom Brom nicht anwendbar ist. Man kann diese Methode mit der so eben beschriebenen verbinden. Nachdem man Jod und Chlor als Silberverbindung bestimmt hat, und eine gewogene Menge derselben mit Chlorgas behandelt, lei-

tet man das sich entwickelnde Jod und das überschüssige Chlor vorsichtig in eine concentrirte Auflösung von Natronhydrat. Man erwärmt diese, dampft sie etwas ab, und verdünnt sie mit starkem Alkohol, der Chlornatrium und chlorsaures Natron auflöst, während jodsaures Natron ungelöst bleibt, das mit Alkohol so lange ausgewaschen wird, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mehr durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung getrübt wird. Das auf dem Filtrum zurückgebliebene jodsaure Natron kann nicht ohne Verlust durch Glühen in Jodnatrium verwandelt werden, weil es dabei Jod verliert. Man löst es in heifsem Wasser auf, setzt zu der Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, dann nach einiger Zeit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, und darauf so viel Salpetersäure, dafs sich kein metallisches Silber, sondern nur Jodsilber ausscheidet, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus das Jod in der ganzen Menge der angewandten Silberverbindung berechnet.

Ist in einer Auflösung eine sehr kleine Menge einer Jodverbindung mit sehr grofsen Mengen von Chlorverbindungen enthalten, so ist es möglich, den Jodgehalt in dem Niederschlage, welcher durch Silberoxydauflösung entsteht, auf dieselbe Weise zu concentriren, wie dies, S. 574., bei der Bestimmung kleiner Mengen von Brom, wenn dieselben mit sehr grofsen Mengen von Chlor vorkommen, gezeigt worden ist.

Trennung des Jods vom Brom. — In auflöslichen Verbindungen kann man das Jod vom Brom nach denselben Methoden trennen, nach denen ersteres vom Chlor geschieden wird. Fällt man aus der Auflösung, vermittelst einer salpetersauren Silberoxydauflösung, gemeinschaftlich Bromsilber und Jodsilber, und trennt man diese durch Ammoniak, so erhält man Resultate, welche noch etwas ungenauer sind, als die bei der Trennung des Chlorsilbers vom Jodsilber, weil das Bromsilber schwerlöslicher im Ammoniak ist, als das Chlorsilber.

Auf dieselbe Weise, wie man ein Gemenge von Chlor- und Bromsilber und von Chlor- und Jodsilber, vermittelst Chlorgas, in Chlorsilber verwandelt, und aus dem Gewichte desselben das des Broms und Jods berechnen kann (S. 572. und 577.), so kann dies auch bei einem Gemenge von Brom- und Jodsilber geschehen, das man durch Bromdämpfe in Bromsilber verwandeln kann. Die Berechnung ist der an dem angeführten Orte angeführten ganz ähnlich.

Bestimmung der Jodsäure und Ueberjodsäure. — Durch Erhitzen können viele Verbindungen dieser Säuren unter Entwickelung von Sauerstoffgas in Jodmetalle verwandelt werden, in welchen die Menge des Jods leicht bestimmt werden kann. In den sauren jodsauren Salzen wird der Ueberschufs der Jodsäure als Jod und Sauerstoff verflüchtigt. Es ist nur zu bemerken, dafs bisweilen beim Erhitzen des jodsauren Salzes, wenn dasselbe sich schon in Jodmetall verwandelt hat, letzteres beim Glühen etwas Jod verlieren kann, wie z. B. das Jodnatrium. Das jodsaure Natron erfordert übrigens Weifsglühhitze, um in Jodnatrium verwandelt zu werden.

Mit mehr Sicherheit kann man die Basen in den jodsauren Salzen bestimmen, die man theils durch Schwefelwasserstoffgas, theils durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, theils durch kohlensaures Alkali abscheiden kann. Auch durch Schwefelsäure kann man die jodsauren Salze, ohne Gefahr zu befürchten, zerlegen und in schwefelsaure Oxyde verwandeln, aus dessen Gewicht man die Zusammensetzung der jodsauren Verbindung berechnen kann, was bei den chlorsauren Salzen mit mehr Schwierigkeiten und Gefahr verbunden ist.

Die Ueberjodsäure könnte in manchen Fällen durch salpetersaure Silberoxydauflösung als Silbersalz abgeschieden werden.

LII. Stickstoff.

Bestimmung des Stickstoffs. — Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs als Stickstoffgas kommt nur bei der Trennung dieses Gases von andern Gasarten vor. Man läfst gewöhnlich die andern, mit demselben verbundenen Gase durch verschiedene Reagentien absorbiren, und bestimmt dann das Volum desselben. Die Vorsichtsmaafsregeln, welche hierbei zu beobachten sind, werden erst im folgenden Abschnitt ausführlich erörtert werden.

Bestimmung der Salpetersäure. — Von den Oxydationsgraden des Stickstoffs ist unstreitig die Salpetersäure die wichtigste. Die quantitative Bestimmung derselben ist in vielen Fällen mit Schwierigkeiten verbunden. Wenn sich die Salpetersäure in einer Flüssigkeit befindet, die aufser dieser keine andere Säure enthält, so bestimmt man die Menge derselben sehr genau auf folgende Weise: Man setzt zu der Flüssigkeit so lange eine Auflösung von Baryterdehydrat (Barytwasser), bis sie rothes Lackmuspapier bläuet. Der Ueberschufs der hinzugesetzten Baryterde wird dann gewöhnlich dadurch abgeschieden, dafs man einen Strom von Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit leitet. Hierdurch wird kohlensaure Baryterde gefällt, von der jedoch ein geringer Theil durch überschüssige Kohlensäure aufgelöst bleibt; man mufs daher nach dem Durchleiten des Gases die Flüssigkeit erwärmen. Die ausgeschiedene kohlensaure Baryterde wird darauf abfiltrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann nur salpetersaure Baryterde aufgelöst; man dampft sie vorsichtig bei gelinder Hitze bis zur Trocknifs ab, und bestimmt das Gewicht des erhaltenen trockenen Salzes, woraus man den Gehalt an Salpetersäure berechnet.

Besser ist es jedoch, hierbei auf folgende Weise zu verfahren: Man setzt zu der Flüssigkeit, worin sich die

Salpetersäure befindet, eine hinlängliche Menge, doch nicht zu viel, Baryterdehydrat, und dampft sie dann langsam bis zur Trocknifs ab, ohne vorher die überschüssig zugesetzte Baryterde durch Kohlensäuregas zu fällen; es wird diese schon durch die Kohlensäure der atmosphärischen Luft vollständig in kohlensaure Baryterde verwandelt, wenn man nicht einen zu grofsen Ueberschufs von Baryterdehydrat angewandt hat. Die bis zur Trocknifs abgedunstete Masse übergiefst man mit Wasser und filtrirt die kohlensaure Baryterde ab. Man kann nun die von der kohlensauren Baryterde abfiltrirte Auflösung der salpetersauren Baryterde bis zur Trocknifs abdunsten und aus dem Gewichte des Rückstandes die Menge der Salpetersäure bestimmen. Besser ist es aber, aus der Auflösung der salpetersauren Baryterde die Baryterde durch einen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu fällen. Man mufs in diesem Falle sich indessen überzeugt haben, dafs in der Auflösung der salpetersauren Baryterde keine Spur von freiem Baryterdehydrat mehr enthalten ist. Man berechnet dann aus dem Gewichte der gefällten schwefelsauren Baryterde die Menge der salpetersauren Baryterde, oder der Salpetersäure, nach den diesem Werke beigefügten Tabellen.

Man mufs hierbei die Vorsicht gebrauchen, beim Abdampfen die Flüssigkeit, welche die salpetersaure Baryterde aufgelöst enthält, zuletzt nicht zu stark zu erhitzen, damit nicht ein Theil der Salpetersäure zerstört wird.

Man kann bei diesen Untersuchungen sich der kohlensauren Baryterde, statt des Baryterdehydrats, bedienen, doch ist die Anwendung des letzteren der ersteren vorzuziehen.

Man kann auch die Salpetersäure in einer Auflösung noch auf die Weise bestimmen, dafs man zu derselben eine gewogene Menge von Bleioxyd setzt, und das Ganze bis zur Trocknifs abdampft. Die vorsichtig getrocknete Masse ergiebt nach dem Wägen die Menge der Salpeter-

säure. — Diese Methode giebt indessen nicht ein so genaues Resultat, wie die, die Salpetersäure vermittelst Baryterde zu bestimmen. Mit dem Bleioxyde bildet die Salpetersäure mehrere basische Verbindungen, welche unlöslich im Wasser sind, und daher nicht gut von der freilich kleinen Menge des kohlensauren Bleioxyds getrennt werden können, welche beim Abdampfen der Flüssigkeit sich in dem überschüssigen Bleioxyde gebildet haben könnte. Mit der Baryterde hingegen bildet die Salpetersäure keine basischen Verbindungen, sondern nur eine im Wasser auflösliche neutrale Verbindung.

Trennung der Salpetersäure von Basen. — Ist Salpetersäure mit Basen verbunden, so zersetzt man das salpetersaure Salz durch Schwefelsäure in einem Platintiegel, und verjagt die Salpetersäure und die überschüssige Schwefelsäure durch schwaches Glühen. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Salzes berechnet man dann die Menge der Basen; den Gehalt an Salpetersäure findet man auf diese Weise durch den Verlust. Es versteht sich, dafs in diesem Falle das schwefelsaure Salz von der Art sein mufs, dafs es durch Glühen seine Schwefelsäure nicht verliert.

Werden die salpetersauren Salze geglüht, so hinterlassen sie in den meisten Fällen nach dem Glühen reines Oxyd; es läfst sich dann die Menge der Salpetersäure durch den Verlust bestimmen, wenn kein Krystallisationswasser im Salze enthalten ist. Die Verbindungen der Salpetersäure mit den Oxyden der eigentlichen Metalle erfordern keine so starke Hitze, um sich in Oxyde zu verwandeln, wie die Verbindungen der Salpetersäure mit den Alkalien und den alkalischen Erden. Diese können nur durch sehr heftiges Glühen vollständig zersetzt werden; auch ziehen sie dann beim Zutritt der Luft leicht Kohlensäure an.

Man kann indessen auf andere Art die Base von der Salpetersäure trennen, und dann auch in manchen Fällen

die Säure unmittelbar bestimmen. Wenn die Salpetersäure mit einem Metalloxyde verbunden ist, mit welchem sie ein in Wasser auflösliches Salz bildet, und wenn aus der Auflösung dieses Salzes sich das Metalloxyd vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall niederschlagen läſst, so trennt man es durch dieses Fällungsmittel von der Säure. Die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann die ganze Menge der Salpetersäure und etwas aufgelösten Schwefelwasserstoff. Man versetzt sie mit einer Auflösung von Baryterdehydrat im Ueberschusse, und verfährt darauf ganz so, wie es oben angeführt worden ist. Wird das Ganze bis zur Trockniſs abgedampft, so verbindet sich die überschüssig zugesetzte Baryterde mit Kohlensäure; zugleich auch verwandelt sich die kleine Menge von Schwefelbaryum, welche durch den aufgelösten Schwefelwasserstoff gebildet worden ist, durch Oxydation in unterschweflichtsaure und in schwefelsaure Baryterde. Wenn nun die trockene Masse mit Wasser übergossen wird, so löst sich nur salpetersaure Baryterde auf; man versetzt die Auflösung derselben mit Schwefelsäure, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der Salpetersäure.

Bei diesen Versuchen ist es nöthig, das Metalloxyd nicht durch eine zu groſse und unnöthige Menge von Schwefelwasserstoffgas abzuscheiden, sondern letzteres nur in einem möglichst kleinen Ueberschuſs anzuwenden; ferner auch die Auflösung vor der Zersetzung durch viel Wasser zu verdünnen. Die Salpetersäure kann, wenn sie im freien und nicht sehr verdünnten Zustande in groſser Menge auf Schwefelwasserstoff wirkt, letzteren zersetzen, und die Bildung von Ammoniak veranlassen, worauf Johnston (Poggendorff's Annal., Bd. XXIV. S. 354.) aufmerksam gemacht hat.

Wenn die Salpetersäure an ein Metalloxyd gebunden ist, das aus seiner Auflösung durch Schwefelwasser-

stoffgas vollständig als Schwefelmetall gefällt werden kann, in dieser Verbindung aber in Wasser unlöslich ist, wie viele basische salpetersaure Salze, so kann man die Verbindung mit vielem Wasser mengen, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leiten, bis von diesem Gase nichts mehr absorbirt wird. Am besten ist es, das Mengen in einer Flasche zu bewerkstelligen, deren Mündung mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann. Hat man längere Zeit durch das Gemenge Schwefelwasserstoffgas geleitet, und riecht es nach Entfernung des Entbindungsapparates danach, so verschliefst man die Flasche und schüttelt sie anhaltend; hierdurch werden noch die Theile der Verbindung zersetzt, welche der Einwirkung des Gases entgangen waren. Riecht nun die Flüssigkeit, nach Oeffnung der Flasche, noch nach Schwefelwasserstoffgas, so ist die Zersetzung vollständig geschehen; ist dies nicht der Fall, so mufs man von Neuem etwas Schwefelwasserstoffgas hindurch leiten. — Die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Salpetersäure enthält, behandelt man dann auf dieselbe Weise, wie es kurz vorher bei der Zersetzung solcher salpetersaurer Salze, die in Wasser auflöslich sind, gezeigt worden ist.

Eben so gut kann man diese in Wasser unlöslichen salpetersauren Salze auf folgende Weise, die von Mitscherlich d. j. (Poggendorff's Ann., Bd. IX. S. 403.) zuerst angegeben worden ist, untersuchen: Man übergiefst eine gewogene Menge des zu untersuchenden Salzes mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, und läfst sie damit einige Zeit hindurch in einer Flasche, die verschlossen werden kann, digeriren. Hierauf bringt man das entstandene Schwefelmetall auf ein Filtrum, und leitet durch die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, welche salpetersaure Baryterde und überschüssig hinzugesetztes Schwefelbaryum enthält, einen Strom von Kohlensäuregas, wodurch das Schwefelbaryum, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff-

gas, in kohlensaure Baryterde verwandelt wird. Diese Zersetzung geschieht indessen sehr langsam und erfordert oft ein Durchströmen des Kohlensäuregases von mehr als 24 Stunden. Es ist gut, das Ganze nachher bis zur Trocknifs abzudampfen und den trocknen Rückstand mit Wasser zu behandeln, wodurch nur die salpetersaure Baryterde aufgelöst wird; man bestimmt die Menge derselben dann auf die Weise, welche oben angegeben worden ist.

Bei dieser Methode sowohl, als auch bei der vorhergehenden, ist es nöthig, dafs die in Wasser unlösliche salpetersaure Verbindung vor dem Wägen fein gepulvert wird, weil sonst Theile derselben leicht der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases oder des Schwefelbaryums entgehen können.

Enthält das zu untersuchende salpetersaure Salz ein Metalloxyd, welches sich aus einer neutralen Auflösung nicht durch Schwefelwasserstoffgas, sondern nur durch die auflöslichen Schwefelverbindungen der Metalle der Alkalien und Erden vollständig als Schwefelmetall fällen läfst, wie die Oxyde des Mangans, Eisens, Zinks und Kobalts, so wird die Auflösung, oder wenn das Salz unlöslich ist, eine abgewogene Menge des fein gepulverten Salzes mit einer Auflösung von Schwefelbaryum auf die Weise behandelt, wie es so eben beschrieben worden ist.

Hat man eine in Wasser lösliche Verbindung der Salpetersäure zu untersuchen, deren Base sich durch Baryterdehydrat vollständig aus der Auflösung fällen läfst, wie dies bei den meisten Metalloxyden der Fall ist, so ist der Gang der Untersuchung, um die Menge der Salpetersäure zu finden, einfacher. Man digerirt dann eine abgewogene Menge des Salzes mit einem Ueberschufs einer Auflösung von Baryterdehydrat, und kocht sie später damit auf. Hierauf dampft man das Ganze vorsichtig langsam bis zur Trocknifs ab, und behandelt die trok-

kene Masse mit Wasser, wodurch nur salpetersaure Baryterde aufgelöst wird, während kohlensaure Baryterde und die durch die Baryterde gefällte Base ungelöst zurückbleiben.

Die Auflösungen der salpetersauren Verbindungen der Baryterde und Strontianerde zersetzt man, wenn sie untersucht werden sollen, zuerst mit Schwefelsäure, um aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde oder Strontianerde die Menge der Base zu berechnen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man darauf die überschüssige Schwefelsäure durch eine Auflösung von Baryterdehydrat, und bestimmt dann die Salpetersäure auf die mehrmals erwähnte Weise.

Nach den bis jetzt angegebenen Methoden läfst sich in den meisten salpetersauren Verbindungen nicht nur die Menge der Base, sondern auch die der Salpetersäure unmittelbar bestimmen. Enthalten diese dann noch Krystallisationswasser, so läfst sich die Menge desselben aus dem Verluste finden.

Nur in einigen salpetersauren Verbindungen kann der Gehalt an Salpetersäure nicht unmittelbar bestimmt, sondern nur durch den Verlust gefunden werden. Dies ist z. B. bei den Verbindungen der Salpetersäure mit den Alkalien der Fall; man mufs diese durch Schwefelsäure zersetzen, und aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Alkali's die Quantität des Alkali's, und durch den Verlust die der Salpetersäure bestimmen.

Befinden sich indessen in einer Auflösung salpetersaure Salze mit alkalischer Base, und will man mit Genauigkeit die Menge der Salpetersäure bestimmen, so kann dies auf folgende Weise geschehen: Man setzt zu der Auflösung Schwefelsäure, und destillirt bei mäfsiger Hitze das Ganze in einer Retorte bis zur Trocknifs; das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, in welcher sich eine Auflösung von Baryterdehydrat befindet. Man mufs Sorge tragen, dafs während der Destillation nichts

von der überdestillirenden Säure verloren geht. Hierauf verdampft man die Flüssigkeit in der Vorlage langsam bis zur Trocknifs, und übergiefst die trockene Masse mit Wasser; hierdurch wird die salpetersaure Baryterde aufgelöst, während kohlensaure Baryterde ungelöst zurückbleibt. Es kann auch neben der kohlensauren Baryterde schwefelsaure Baryterde ungelöst zurückbleiben, wenn während der Destillation Schwefelsäure in die Vorlage übergegangen ist. In der Auflösung der salpetersauren Baryterde bestimmt man die Menge der Salpetersäure durch Schwefelsäure auf die oben angeführte Weise. — Dieser Methode kann man sich mit vielem Vortheile bei der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwassern, welche salpetersaure Salze enthalten, bedienen.

Die festen Verbindungen der Salpetersäure können auf ähnliche Weise, vermittelst Kupferoxyds, untersucht werden, wie man organische stickstoffhaltige Substanzen zu analysiren pflegt. Hiervon wird weiter unten, im folgenden Abschnitte, die Rede sein.

Bestimmung der salpetrichten Säure. — Die Verbindungen der salpetrichten Säure werden am besten auf die Weise untersucht, dafs man in ihnen die Menge der Base bestimmt, und die der Säure aus dem Verluste findet. Man kann die salpetrichtsauren Verbindungen durch Schwefelsäure zerlegen, und aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Salzes die Zusammensetzung berechnen; ebenfalls kann man auch die salpetrichte Säure durch Glühen darin zerstören, und dann die Menge der zurückbleibenden Base bestimmen. Bei diesen Methoden ist es jedoch schwer, die Menge des Krystallisationswassers in der Verbindung zu finden.

Die Menge der salpetrichten Säure in einer Verbindung kann indessen nicht blofs nach Bestimmung der Basen aus dem Verluste gefunden werden, sondern auch noch auf die Weise, dafs man die salpetrichte Säure in Salpe-

tersäure verwandelt, diese dann bestimmt, und daraus die Menge der salpetrichten Säure berechnet. Dies geschieht am besten, wenn man auf eine gewogene Menge der Verbindung der salpetrichten Säure Hydrat von Baryumsuperoxyd und Wasser bringt. Digerirt man das Ganze, so wird die salpetrichte Säure in Salpetersäure verwandelt; der Ueberschufs des Superoxyds wird durch Kochen unter Sauerstoffgasentwickelung zersetzt und bildet dann Baryterdehydrat. Man bestimmt darauf die Menge der salpetersauren Baryterde auf die Weise, wie es oben, S. 580., gezeigt wurde.

Statt des Baryumsuperoxyds könnte man auch rothes oder braunes Bleisuperoxyd anwenden, um die salpetrichte Säure in Salpetersäure zu verwandeln. Da indessen die Salpetersäure mit dem Bleioxyd unlösliche basische Salze bildet, so kann das salpetersaure Bleioxyd nicht gut vom überschüssigen Bleisuperoxyd getrennt werden.

Wie die festen salpetersauren Verbindungen können auch die salpetrichtsauren vermittelst Kupferoxyds untersucht werden.

Alle Oxydationsstufen des Stickstoffs können vollständig zersetzt werden, wenn man die Dämpfe derselben über rothglühendes Kupfer oder Eisen leitet. Diese Methode wandte zuerst Dulong (*Annales de Chimie et de Physique, T. II. pag.* 319.) bei der Untersuchung der wasserfreien salpetrichten Säure an. Er bediente sich einer Porcellanröhre, worin er eine gewogene Menge von gut gereinigtem Kupfer- oder Eisendraht in einem grofsen Ueberschusse legte. Beide Enden der Porcellanröhre waren mit Korken versehen, durch welche eine Glasröhre ging. Die eine dieser Glasröhren diente dazu, das Gas hinzuzuleiten, und die andere dazu, das Gas nach der Zersetzung abzuleiten, um das Volum desselben zu messen. Das abgeleitete Gas wurde noch durch eine Glasröhre geleitet, die mit Chlorcalcium angefüllt war, um es

bei der Bestimmung des Volums stets frei von aller Feuchtigkeit zu haben. Den Theil der Porcellanröhre, in welchem der Metalldraht lag, erhitzte man nun bis zum Rothglühen, und leitete darauf das Gas dadurch. Es bildete sich dann Eisen- oder Kupferoxyd und Stickstoffgas; man bestimmte nach Beendigung des Versuches das Gewicht des entstandenen Eisen- oder Kupferoxyds, indem man den Draht nach dem Versuche wog; man maſs ferner das Volum des aufgefangenen Stickstoffgases. Enthält die Verbindung Wasser, so wird dies zum Theil durch das Chlorcalcium absorbirt, zum Theil aber, wenn Eisendraht angewandt wurde, zersetzt; das Stickstoffgas enthält dann Wasserstoffgas.

Die Gemenge des Stickstoffgases mit anderen Gasarten werden auf eine andere Weise untersucht; es ist indessen besser, hiervon erst in dem folgenden Abschnitte, im Zusammenhange mit der Analyse anderer Gasarten, zu reden. Auch wird es zweckmäſsiger sein, dort erst zu zeigen, wie man Gemenge aus Sauerstoffgas und Stickstoffgas, z. B. die atmosphärische Luft, zu untersuchen hat.

Trennung des Stickstoffs vom Phosphor. — Die Verbindung des Phosphors mit Stickstoff, welche beim Ausschluſs der Luft nicht flüchtig und unschmelzbar ist, und den stärksten Reagentien widersteht, wird auf die Weise quantitativ zerlegt, daſs man eine gewogene Menge davon mit einer gewogenen Menge von frisch ausgeglühtem Bleioxyd mengt, und das Gemenge mit Salpetersäure übergieſst. Das Ganze wird bis zur Trockniſs abgedampft, und die trockene Masse mit Vorsicht so lange geglüht, bis alles salpetersaure Bleioxyd vollständig zerstört worden ist. Es bleibt dann an Bleioxyd gebundene Phosphorsäure zurück, deren Menge man durch den Gewichtsüberschuſs bestimmt, den das Bleioxyd erhalten hat. Aus der Menge der Phosphorsäure berechnet man den Phosphorgehalt der Verbindung. — Den Stickstoffgehalt findet man durch den Verlust. Ihn auf andere Weise zu be-

stimmen, ist mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden und gelingt nur unvollkommen.

Trennung des Stickstoffs vom Chlor und Jod. — Die Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor und Jod lassen sich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schwer mit Genauigkeit und nicht ohne Gefahr untersuchen. Da sie sich bei höherer Temperatur in ihre Elemente zersetzen, so könnte man wohl auf diese Weise das Verhältnifs derselben bestimmen; doch lassen sich die Producte der Zersetzung nicht sehr genau sammeln, weil diese von einer starken Explosion begleitet ist. Bringt man diese Verbindungen mit Kupfer und Wasser zusammen, so erhält man Verbindungen von Kupfer mit Chlor oder Jod, während Stickstoffgas frei wird. In diesen entstandenen Verbindungen kann nun die Menge des Chlors oder Jods mit Genauigkeit bestimmt werden; das sich entwickelnde Stickstoffgas wird aufgefangen und dem Volum nach bestimmt.

Trennung des Stickstoffs von der Kohle, Analyse der Verbindungen des Cyans. — Sehr wichtig sind die Verbindungen der Kohle und des Stickstoffs, oder des Cyans, mit anderen Substanzen. Die Untersuchung derselben kann auf die Weise geschehen, dafs man die Menge des Metalles mit Genauigkeit bestimmt, und den Gehalt an Cyan durch den Verlust findet. Die meisten dieser Verbindungen lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure, unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure, in Chlormetalle verwandeln. Bestimmt man das Gewicht des erhaltenen Chlormetalles, so findet man leicht die Zusammensetzung des Cyanmetalles, wenn dieses kein Krystallisationswasser enthält.

Ist das Cyan mit Metallen verbunden, die sich durch Schwefelwasserstoffgas aus ihren Auflösungen vollständig als Schwefelmetalle fällen lassen, so kann man auch durch dieses Gas die Zersetzung bewirken, selbst wenn die Cyanverbindung in Wasser unlöslich ist. Man braucht

diese dann nur mit Wasser zu mengen, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu leiten; hierdurch wird das Metall in Schwefelmetall verwandelt, und kann seiner Menge nach bestimmt werden. In der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich dann Cyanwasserstoffsäure. Es ist indessen noch nicht untersucht worden, ob alle Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt werden können, diese Eigenschaft nicht verlieren, wenn sie mit Cyan zu einfachen Cyanmetallen verbunden sind. Beim Cyanquecksilber und Cyansilber ist dies nicht der Fall; sie können, ersteres auch in seiner wäfsrigen Auflösung, vollständig in Schwefelmetalle durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Will man indessen die Menge des Cyans unmittelbar bestimmen, so geschieht dies auf folgende Weise: Man mengt einen abgewogenen Theil der Cyanverbindung mit einer gehörigen Menge von Kupferoxyd, und glüht sie damit. Das Cyan wird dadurch in Kohlensäuregas und in Stickstoffgas verwandelt, und zwar so, dafs in dem entstandenen Gasgemenge zwei Volum des erstern auf ein Volum des letztern enthalten sind. Man kann dann leicht aus dem Volum des Gasgemenges die Menge des Cyans finden, welche in der Verbindung enthalten war. Doch ist es nöthig, dafs das Cyan nicht an ein Metall eines Alkali's oder einer alkalischen Erde gebunden sei. Alle Vorsichtsmaafsregeln, welche hierbei zu beobachten sind, um ein genaues Resultat zu erhalten, werden im folgenden Abschnitte umständlich angegeben werden, weshalb sie hier übergangen werden können.

Häufiger, als die einfachen Cyanmetalle, werden die Doppelcyanmetalle dargestellt, und von diesen am häufigsten die Verbindungen des Cyans mit Eisen und andern Cyanmetallen. Die Untersuchung dieser Verbindungen ist deshalb schwieriger, als die der einfachen

Cyanmetalle, weil sie der Zersetzung weit mehr als diese widerstehen. Sind in ihnen Metalle enthalten, die sich in andern Verbindungen durch Schwefelwasserstoffgas vollständig aus ihren Auflösungen als Schwefelmetalle fällen lassen, so wird in sehr vielen Fällen durch dieses Gas keine Zersetzung bewirkt. Es sind besonders, nach Rammelsberg, nur die Doppelverbindungen des Cyan-Cadmiums, -Quecksilbers und -Silbers mit andern Cyanmetallen, namentlich mit Cyan-Kalium und Cyan-Natrium, welche in ihren Auflösungen leicht und vollständig durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle gefällt werden, und diese Reagentien können daher zweckmäſsig bei der Analyse dieser Verbindungen angewandt werden. Dahingegen werden die Doppelverbindungen des Cyan-Eisens, -Nickels, -Kobalts, -Kupfers, -Mangans und -Zinks mit andern Cyanmetallen (Cyan-Kalium und -Natrium) in ihren Auflösungen entweder gar nicht, oder nach längerer Zeit und sehr unvollständig durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmetalle niedergeschlagen.

Auch durch mehrere andere Reagentien, welche aus andern Auflösungen die genannten Metalle vollständig fällen, wie z. B. durch Auflösungen von Alkalien, werden dieselben, wenn sie mit Cyan zu Doppelcyanüren verbunden sind, nicht niedergeschlagen.

Zur Analyse dieser Doppelverbindungen wendet man am zweckmäſsigsten concentrirte Schwefelsäure an. Doch auch diese zersetzt dieselben erst dann, wenn sie erhitzt angewandt wird; bei niedriger Temperatur werden sie oft unzersetzt durch concentrirte Schwefelsäure aufgelöst. Ist die Zersetzung durch Schwefelsäure in der Hitze erfolgt, so wird die überschüssige Schwefelsäure durch starkes Erhitzen verjagt. Aus den erhaltenen schwefelsauren Oxyden kann die Zusammensetzung der Cyanverbindung berechnet werden.

Man

Man kann die Zerlegung dieser Doppelcyanverbindungen wenigstens in manchen Fällen noch auf die Weise bewirken, dafs man eine gewogene Menge davon, am besten im gepulverten Zustande, mit rauchender Salpetersäure in einem Kolben übergiefst, und diesen, wenn die erste Einwirkung vorüber ist, anhaltend erhitzt, und dann Chlorwasserstoffsäure hinzufügt. Die Metalle, die mit dem Cyan verbunden sind, verwandeln sich in Oxyde. Es ist nöthig, die rauchende Salpetersäure oder das Königswasser sehr lange mit der Cyanverbindung zu digeriren, um diese vollständig zu zersetzen. Die Zersetzung geschieht auch bei Anwendung von rauchender Salpetersäure gewöhnlich unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure. Aus den erhaltenen Oxyden bestimmt man die Menge der Metalle, und findet dann die des Cyans durch den Verlust, wenn die Verbindung kein Krystallisationswasser enthielt. Es ist indessen fast immer die Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure der durch Salpetersäure vorzuziehen, weil letztere weit schwieriger und oft nur unvollkommen zu bewerkstelligen ist.

Die Zersetzung der Cyanverbindungen kann auch in manchen Fällen durch Quecksilberoxyd geschehen. Kocht man die Auflösung einer solchen Verbindung, oder, wenn diese in Wasser unlöslich ist, das Gemenge der gepulverten Verbindung mit Wasser, mit einem Ueberschusse von Quecksilberoxyd, so oxydirt dieses die mit dem Cyan verbundenen Metalle, während das reducirte Quecksilber sich mit dem Cyan zu Cyanquecksilber verbindet und aufgelöst wird. Ist Eisencyanür oder Eisencyanid in der zur Untersuchung angewandten Verbindung, so wird das Eisen in Eisenoxyd verwandelt und ausgeschieden; um es indessen vollständig zu fällen, ist eine längere Digestion nothwendig. Man filtrirt dies ab, und glüht es; hierbei bleibt dann Eisenoxyd zurück, während sich der Ueberschufs des Quecksilberoxyds, welches mit dem Eisenoxyd gemengt war, verflüchtigt. Diese Art der Zerlegung scheint

indessen die zu sein, welche am wenigsten empfehlungswerth ist, weil durch Quecksilberoxyd keine vollständige Zersetzung bewirkt zu werden scheint. Enthält die Cyanverbindung Cyankalium, so wird, nach L. Gmelin (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXIV. S. 331.), mit dem Eisenoxyd auch Kali niedergeschlagen, das durch Auswaschen nicht davon zu trennen ist.

Auch durch Glühen beim Zutritt der Luft kann die Zersetzung der Doppelcyanverbindungen bewirkt werden, doch ist dazu eine lange anhaltende Glühhitze erforderlich, besonders wenn in ihnen Cyankalium oder Cyannatrium enthalten ist. Man erhält dann die Metalle der Cyanverbindung als Oxyde, und scheidet diese von einander.

In manchen dieser Doppelcyanverbindungen können die Metalle durch Wasserstoffgas reducirt werden, nachdem das Cyan in ihnen durch Chlor zerstört worden ist. Rammelsberg hat die Doppelverbindungen des Goldes, Platins, Palladiums und Iridiums entweder mit Königswasser zur Trocknifs abgedampft, oder das trockene Salz in einem Strome von Chlorgas erhitzt, worauf in beiden Fällen die Reduction durch Wasserstoffgas geschah.

Will man die Menge des Cyans in dieser Verbindung unmittelbar bestimmen, so kann dies so wie bei den einfachen Cyanmetallen geschehen; man glüht eine gewogene Menge davon mit Kupferoxyd, und bestimmt aus dem erhaltenen Gasgemenge von zwei Volum Kohlensäuregas und ein Volum Stickstoffgas die Menge des Cyans in der Verbindung. Erhält man hierbei Wasser, so ist dies als Krystallisationswasser, oder als hygroscopisches Wasser in der Verbindung enthalten gewesen.

Die Menge des Krystallisationswassers in diesen Verbindungen läfst sich in vielen Fällen sehr leicht dadurch bestimmen, dafs man sie gelinde erhitzt, und aus dem hierdurch entstehenden Gewichtsverlust den Wassergehalt bestimmt. Die Verbindungen des Eisencyanürs mit Cyan-

kalium und Cyannatrium verlieren schon an einem warmen Orte, oder, wenn sie unter die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure gestellt werden, ihr Krystallisationswasser gänzlich; die Verbindungen des Eisencyanürs hingegen mit Cyanbaryum und Cyancalcium behalten einen kleinen Theil davon hartnäckig, und die Menge desselben kann nur bei der Zersetzung der Verbindungen mit Kupferoxyd bestimmt werden.

Was die Verbindungen des Cyans mit dem Sauerstoff betrifft, und die Verbindungen, welche die verschiedenen Arten der Cyansäuren mit Basen bilden, so werden auch diese am genauesten untersucht, wenn in ihnen die Menge der Base bestimmt wird. Will man die Menge des Cyans in den Säuren unmittelbar finden, so mufs eine gewogene Menge des Salzes, in welcher die Menge der Base, und daher auch die der Säure bekannt ist, mit Kupferoxyd geglüht werden. Hierbei mufs man ein Gasgemenge von zwei Volumen Kohlensäuregas und einem Volum Stickstoffgas erhalten; aus dem Volum desselben bestimmt man die Menge des Cyans. Um die Menge der Base in den cyansauren Salzen zu finden, kann man sich aufser den bei den Cyanüren angeführten Methoden, nach Wöhler (Poggendorff's Annal., Bd. I. S. 117.), noch anderer bedienen. Man leitet über eine gewogene Menge des Salzes trockenes Chlorwasserstoffgas, während diese durch eine Spirituslampe erhitzt wird. Der Apparat, den man hierzu anwenden kann, ist der, welcher S. 116. abgebildet ist. Es bildet sich dabei eine grofse Menge Kohlensäuregas und Chlorwasserstoff-Ammoniak, welches die Mündung der Röhre verstopfen kann, wenn diese etwas enge ist. Man treibt das Chlorwasserstoff-Ammoniak durch Erhitzung fort, und wägt nach dem Erkalten des Apparats die Menge des erhaltenen Chlormetalles, woraus sich die Quantität der Base ergiebt.

Da die Cyansäure in ihren in Wasser auflöslichen Verbindungen leicht in Ammoniak und Kohlensäure zer-

fällt, und die Basen dadurch in kohlensaure Salze verwandelt werden, so kann man, nach Wöhler, auch diese Eigenschaft bei der Untersuchung derselben benutzen. Es wird das Salz im Platintiegel angefeuchtet, gelinde eingetrocknet und geglüht; man wiederholt dies noch einmal, und erhält dann, unter Entwickelung von Ammoniak, die Base des cyansauren Salzes an Kohlensäure gebunden, wenn sie nicht in der Glühhitze ihre Kohlensäure verliert.

Man kann auch die im Wasser aufgelösten und die in Wasser unlöslichen cyansauren Salze durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, das Ganze bis zur Trocknifs abdunsten, und den Rückstand glühen, um aus der Menge des erhaltenen Chlormetalles die Zusammensetzung des Salzes zu berechnen. Die Basen, die mit der Cyansäure verbunden sind, würden sich übrigens auch nach den im Vorhergehenden angeführten Methoden aus den in Wasser aufgelösten Salzen abscheiden lassen. Die in Wasser unlöslichen cyansauren Verbindungen braucht man nur durch eine Säure aufzulösen, um in der Auflösung die Basen quantitativ zu bestimmen.

LIII. Wasserstoff.

Bestimmung des Wassers. — Die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs, das Wasser, ist ein so aufserordentlich weit verbreiteter Körper, dafs dadurch die quantitative Bestimmung desselben von der gröfsten Wichtigkeit wird. Die Bestimmung desselben geschieht auf verschiedene Weise; sie richtet sich nach der Natur der Körper, mit denen das Wasser verbunden ist.

Jeder pulverförmige Körper zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, und nimmt dadurch an Gewicht zu. Das Wägen pulverförmiger Niederschläge nach dem Glühen ist daher mit einer kleinen Unsicherheit verknüpft. Einige Körper, wie z. B. Kieselsäure, Kupferoxyd u. s. w.,

ziehen leichter und schneller Feuchtigkeit als andere an. Um einen Körper, so gut wie möglich von dieser Feuchtigkeit befreit, nach dem Glühen abzuwägen, wird er in einem Platintiegel mit aufgesetztem Deckel erhitzt, worauf man den Tiegel in eine kleine Schale bringt, die mit concentrirter Schwefelsäure umgeben ist, eine Glocke oder ein Becherglas darüber setzt, und ihn darin erkalten läfst. Nach dem völligen Erkalten wird er so schnell wie möglich gewogen.

Niederschläge, welche geschmolzen werden, wie z. B. Chlorsilber, ziehen nach dem Schmelzen nicht im geringsten Feuchtigkeit an, und vermehren auch durch langes Stehen sich nicht im Gewicht.

Die gewöhnlichste Art, das Wasser in den meisten unorganischen Substanzen zu bestimmen, in denen dasselbe als wesentlicher Bestandtheil enthalten ist, ist die, dafs man eine gewogene Menge derselben in einem Platintiegel glüht, wodurch das Wasser verflüchtigt wird; nach dem Erkalten wägt man den Rückstand, und findet durch den Gewichtsverlust den Wassergehalt. Diese Methode ist dann anwendbar, wenn die mit dem Wasser verbundene Substanz durch Glühen auf keine andere Weise verändert wird, als dafs sie ihr Wasser verliert.

Auf diese Weise wird der Gehalt an Krystallisationswasser in sehr vielen Salzen bestimmt. Man erwärmt den Platintiegel, in welchem das Salz abgewogen worden ist, sehr langsam und mit aufgelegtem Deckel. Je mehr Krystallisationswasser im Salze enthalten ist, um so langsamer mufs die Erwärmung geschehen, damit durch Sprützen kein Verlust verursacht werden kann. Ist der Wassergehalt hingegen so grofs, dafs bei einer nicht starken Erhitzung das Salz schmilzt, wie dies z. B. der Fall bei mehreren Natronsalzen ist, so mufs das Salz im Platintiegel erst längere Zeit höchst gelinde erhitzt werden, damit es nicht in's Schmelzen kommt; wenn es auf diese Weise den gröfsten Theil seines Wassers verloren hat,

erhitzt man es nach und nach stärker, glüht es endlich und wägt den Tiegel.

Wird das trockene Salz im Platintiegel durch die Hitze, welche eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringt, nicht zersetzt, so glüht man es über der Spirituslampe im Platintiegel so stark wie möglich, da in manchen Salzen kleine Antheile von Wasser hartnäckig zurückbleiben, wie z. B. im arseniksauren und phosphorsauren Natron. Oft indessen erleiden die Salze durch das Glühen, wenn es zu lange anhält, eine theilweise Zersetzung, wie z. B. viele Salze, die aus Schwefelsäure und einem Metalloxyd bestehen; in diesem Falle darf die Hitze nur bis zu schwachem Rothglühen gesteigert werden.

Es können indessen mehrere Salze, wenn man sie im Platintiegel auch bei darauf gelegtem Deckel glüht, während sie ihr Wasser verlieren, durch den Sauerstoffgehalt oder den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft höher oxydirt oder mit Kohlensäure verbunden werden. Das erstere ist der Fall, wenn z. B. Eisenoxydulsalze, welche Wasser enthalten, auf die angeführte Weise behandelt werden; das letztere findet oft bei mehreren basischen Salzen statt. Wenn aus diesen das Wasser verjagt werden soll, legt man sie in eine kleine Retorte, um sie während des Glühens gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft zu schützen.

Hierbei verfährt man auf folgende Weise: Man bläst zuerst an eine Glasröhre eine Glaskugel, so dafs dadurch ein kleiner Kolben entsteht. Es ist nöthig, dafs eine Röhre von starkem Glase hierzu genommen wird, damit das Glas der Glaskugel nicht bei der ersten Einwirkung der Hitze erweicht. Wenn der Kolben gewogen worden ist, legt man so viel von der wasserhaltigen Substanz hinein, wie man zur Untersuchung anwenden will, und reinigt die Glasröhre von allen anhängenden Theilen der Substanz durch die Fahne einer Feder; darauf bestimmt

man von Neuem das Gewicht derselben, und erfährt so die Menge der Substanz, die zum Versuche verwandt wird. Wenn dies geschehen ist, zieht man die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so dafs dadurch eine kleine Retorte entsteht; diese wird wieder gewogen. Man bringt nun die Kugel der Retorte nach und nach zum Glühen, und verstärkt die Hitze so sehr, wie es das Glas nur ertragen kann; durch die Flamme einer kleineren Spirituslampe wird das Wasser aus dem Halse der Retorte vollständig fortgetrieben. Wenn sich in dem Halse keine neue Wasserdämpfe verdichten, wird schnell, während man fortfährt die Kugel der Retorte zu glühen, die Spitze des Halses durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe zugeschmolzen; dies mufs jedoch so geschehen, dafs vom Glase nichts verloren geht. Hierauf läfst man das Ganze vollständig erkalten; man feilt dann die Spitze sorgfältig ab, und wägt die Retorte mit der Spitze. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge des Wassers in der Substanz an. — Da man die Verbindung beim Ausschlusse der atmosphärischen Luft hat erkalten lassen, so kann sie sich nicht höher oxydirt oder Kohlensäure angezogen haben. Da aber die Spitze der Retorte während des Glühens zugeschmolzen wurde, so ist die darin eingeschlossene Luft sehr verdünnt; würde man daher die Spitze nicht abfeilen, so würde man einen gröfseren Gewichtsverlust bekommen, und also auch einen gröfseren Wassergehalt finden, als in der Substanz wirklich enthalten ist. Es ist daher nöthig, dafs man die Retorte sich mit Luft füllen läfst, von welcher die Substanz nach dem völligen Erkalten in den meisten Fällen nicht verändert wird.

Will man den Wassergehalt durch unmittelbare Wägung nicht nur bei den so eben angeführten Substanzen, sondern überhaupt bei allen bestimmen, bei denen er durch Erhitzung ausgetrieben werden kann, so

kann man die Retorte mit einer Röhre mit Chlorcalcium verbinden, durch welches das Wasser absorbirt wird. Dies ist besonders der Fall, wenn aufser Wasser noch andere flüchtige Substanzen, z. B. Kohlensäure, aus der zu untersuchenden Verbindung durch's Erhitzen ausgetrieben werden. Der Apparat, dessen man sich dazu bedient, und das Verfahren, das man anwendet, sind S. 510. ausführlich beschrieben worden.

Mehrere Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, und deren Base zu den schwächeren gehört, verlieren, wenn sie durch die Flamme der Spirituslampe erhitzt werden, mit dem Krystallisationswasser auch einen Theil, oder oft die ganze Menge ihrer Säure, wie z. B. schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Eisenoxyd u. s. w. Wenn man in ihnen Base und Säure quantitativ bestimmt, so findet sich die Menge des Krystallisationswassers durch den Verlust. Man kann indessen das Gewicht des letzteren allein und auf eine sehr genaue Weise bestimmen, wenn man eine abgewogene Menge des gepulverten Salzes mit einem grofsen Ueberschusse, etwa dem Vier- bis Sechsfachen des Gewichts, von frisch geglühtem Bleioxyd, das genau gewogen wird, in einem Platintiegel mengt, und damit auch überdeckt, worauf man das Gemenge erst schwach erhitzt, und dann so stark glüht, dafs das Bleioxyd beinahe schmilzt. Die Säure der schwächeren Base verbindet sich mit dem Bleioxyd und kann nicht verflüchtigt werden. Der Gewichtsverlust besteht allein in Wasser.

Die ganz genaue Bestimmung des Krystallisationswassers in Salzen ist indessen mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden. Aufser dem chemisch gebundenen Krystallisationswasser enthalten alle Salze, wenn sie aus wäfsrigen Auflösungen krystallisirt sind, noch mechanisch eingeschlossenes Wasser, dessen Menge gröfser oder geringer ist, je nachdem die Krystalle gröfser oder kleiner sind. Es rührt dies mechanisch eingeschlossene Wasser

von mechanisch eingeschlossener Mutterlauge her. Die Menge desselben beträgt bei grofsen Krystallen oft mehrere Procent; bei sehr kleinen Krystallen beträgt sie gewöhnlich nur ein halbes Procent. Man kann den gröfsten Theil desselben aus dem Salze entfernen, wenn man dies pulvert und bei einer Temperatur von 30 bis 40° auf Löschpapier liegen läfst. Sind indessen die Salze zum Verwittern geneigt, wie viele Natronsalze, so mufs man sie gleich, wenn sie zerrieben sind, untersuchen, damit sie nicht auch chemisch gebundenes Wasser verlieren. Ist ein Salz geneigt zum Zerfliefsen, so mufs man es auf die Weise trocknen, dafs man es zwischen vieles Löschpapier legt und unter einer Presse prefst. Das Löschpapier wird so oft erneuet, bis es nicht mehr feucht wird; darauf wendet man das Salz schnell zur Untersuchung an.

Sehr viele Salze haben kein Krystallisationswasser; sie enthalten aber mechanisch eingeschlossenes Wasser, wenn sie aus einer wäfsrigen Auflösung krystallisirt sind. Werden diese Salze durch Glühen nicht zerstört, so kann man sie, bevor man sie weiter untersucht, durch Glühen von dem mechanisch eingeschlossenen Wasser befreien; werden sie hingegen durch Glühen zersetzt, wie die wasserfreien salpetersauren Salze, so mufs man sie nur stark erhitzen, um das mechanisch eingeschlossene Wasser aus ihnen zu verjagen. Gewöhnlich aber decrepitiren alle diese Salze beim Erhitzen mit grofser Heftigkeit, besonders wenn die Krystalle grofs sind, so dafs dadurch ein grofser Theil des zu untersuchenden Salzes verloren gehen kann, wenn das Glühen nicht in einem gut bedeckten Tiegel geschieht. Es wird indessen das Decrepitiren bei weitem weniger heftig, wenn man das Salz vor dem Erhitzen so fein wie möglich zerreibt, und es in diesem Zustande mäfsig erhitzt.

Einige wenige Salze, die Krystallisationswasser enthalten, verlieren gleichfalls das mechanisch eingeschlos-

sene Wasser unter Decrepitation, wenn sie erhitzt werden. Dies sind indessen nur solche Salze, die entweder nur wenig Krystallisationswasser enthalten, wie z. B. zweifach kohlensaures Kali, oder deren Krystallisationswasser mit zur Existenz der Verbindung gehört, weshalb sie auch, wenn dies durch Erhitzen verjagt wird, eine Zersetzung erleiden, wie z. B. unterphosphorichtsaure Kalkerde.

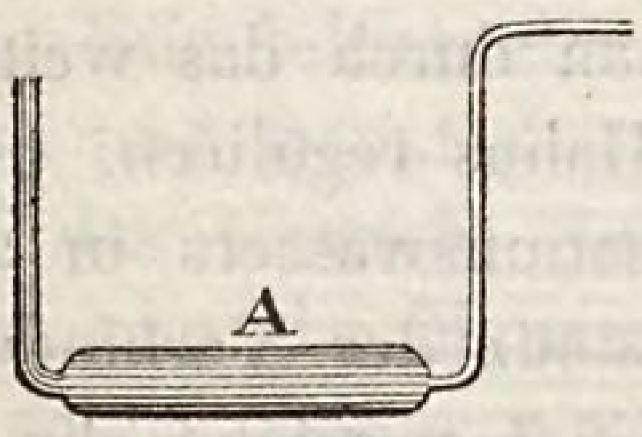
Viele Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, werden selbst schon beim anfangenden Glühen zersetzt, so dafs in ihnen der Wassergehalt nicht durch den Gewichtsverlust gefunden werden kann, den sie beim starken Erhitzen erleiden. Einige von diesen Salzen, z. B. die salpetersauren Salze, können indessen gänzlich von ihrem Wassergehalte befreit werden, wenn man sie nur so stark erhitzt, dafs die Hitze nicht bis zum Glühen geht; die Säure wird in den meisten Fällen bei einer solchen Hitze nicht zerstört.

Andere Salze hingegen, besonders die, in welchen die Basen an organische Säuren gebunden sind, können nicht so stark erhitzt werden, ohne sich dabei zu zersetzen. Man mufs diese im fein geriebenen Zustande unter die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure stellen und die Luft auspumpen; wenn sie längere Zeit darunter gestanden haben, nimmt man das Gewicht derselben und bestimmt durch den Gewichtsverlust die Menge Wasser, die sie verloren haben. Darauf stellt man sie zum zweiten Male unter die Glocke der Luftpumpe, und läfst sie wiederum längere Zeit im luftverdünnten Raume neben Schwefelsäure stehen. Hierauf wägt man sie zum zweiten Male. Stimmt das Gewicht der ersten Wägung mit dem der zweiten überein, so hatte sich schon beim ersten Austrocknen der ganze Wassergehalt des Salzes verflüchtigt. Stimmen hingegen beide Wägungen nicht überein, so wird das Salz zum dritten Male in den luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure gestellt, und dies mufs so oft wiederholt werden, bis die beiden zuletzt

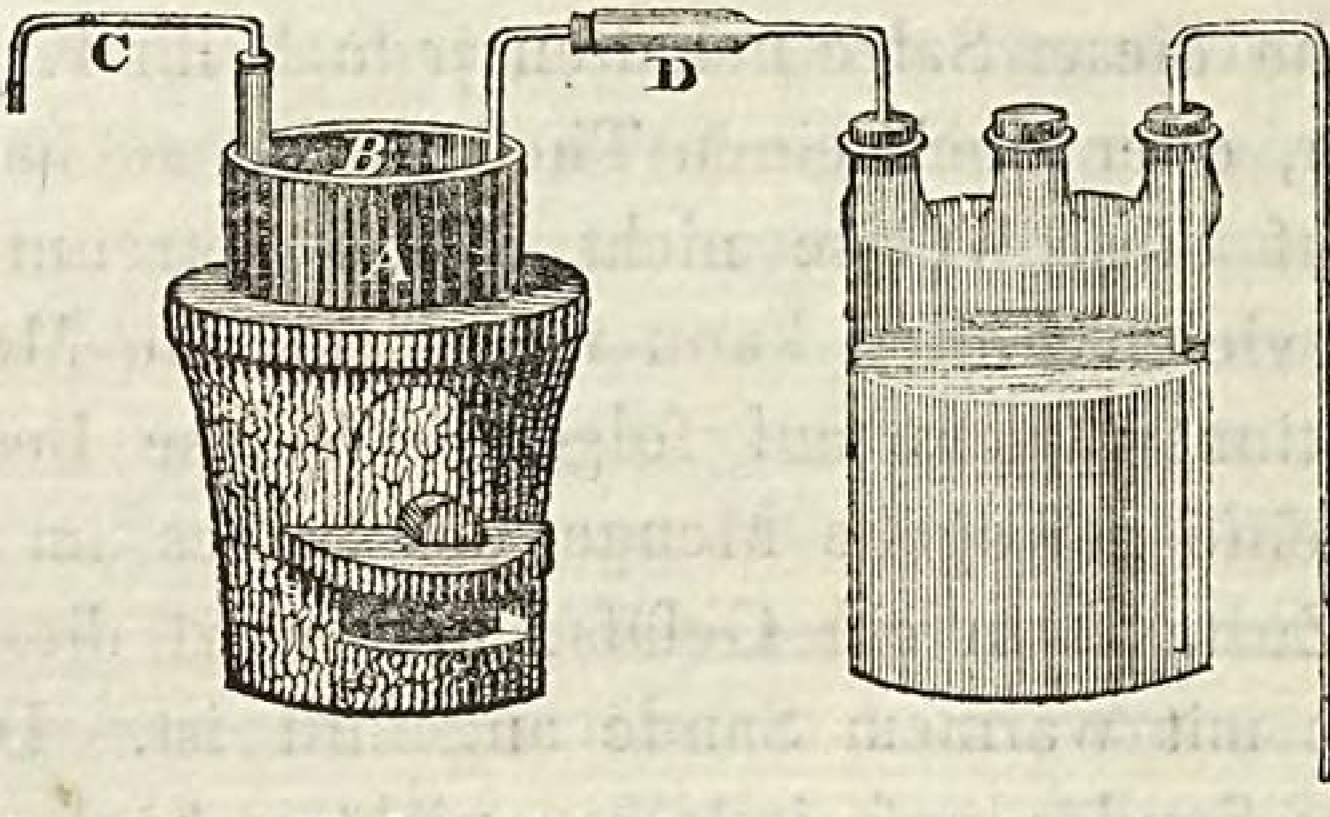
angestellten Wägungen nach vorher erfolgtem Trocknen übereinstimmen. Der Gewichtsverlust besteht nun in Wasser.

Manche dieser Salze behalten jedoch ihr Krystallisationswasser, oder doch einen Theil davon so hartnäckig, dafs es auf diese Weise nicht davon getrennt werden kann. In vielen Fällen kann man dann die Menge des Krystallisationswassers auf folgende Weise bestimmen: Man legt eine gewogene Menge des Salzes im fein geriebenen Zustand in ein Gefäfs, und setzt dies in eine Schale, die mit warmem Sande angefüllt ist. Die Temperatur des Sandes mufs indessen nicht so hoch sein, dafs das Salz dadurch zersetzt wird. Die Schale stellt man dann neben Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpumpe, und pumpt die Luft schnell aus. Nach einiger Zeit bestimmt man das Gewicht des Salzes, und bringt es auf dieselbe Weise wieder unter die Glocke der Luftpumpe; wenn es hier einige Zeit gestanden hat, wird es von Neuem gewogen. Man wiederholt dies so oft, bis die beiden zuletzt angestellten Wägungen übereinstimmen.

Oft kann man das Wasser aus Substanzen nur durch lange anhaltende Hitze austreiben, welche indessen, weniger bei unorganischen, als besonders bei organischen Substanzen, nicht zu sehr erhöht werden darf. Wenn diese Substanzen dabei eine grofse Neigung besitzen, während des Wägens Wasser wieder anzuziehen, so bedient man sich am besten folgenden Apparats, der von Liebig (Poggendorff's Annalen, Bd. XXVI. S. 679.) angegeben ist: Das Rohr *A* ist zur Aufnahme des gepulverten Körpers bestimmt. Es ist zuerst leer, und dann mit dem zu untersuchenden Körper gewogen worden. Durch Korke wird es auf der einen Seite mit einer Glasröhre *C*, und auf der andern Seite mit einer mit Chlorcalcium gefüll-



ten Röhre *D* vereinigt, welche mit einem grofsen mit Wasser angefüllten Gefäfse verbunden ist, dessen Was-



ser durch einen Heber *E* abgelassen werden kann. Man bringt das Rohr *A* in das eiserne Gefäfs *B* in ein Bad von Wasser oder einer concentrirten Auflösung von Chlorcalcium, dessen Temperatur von 50 bis 125° erhitzt werden kann, oder auch in ein Sandbad, dem man eine noch weit höhere Temperatur geben kann. Wenn man das Wasser durch den Heber *E* entfernt, so erneut sich die Luft in dem Apparate *A*. Durch diese erneute Luft, verbunden mit der hohen Temperatur, gelingt es schnell, die zu untersuchende Substanz von allem Wasser zu befreien, besonders wenn man an der Röhre *C* eine mit Chlorcalcium gefüllte Glasröhre anbringt. — Statt des Gefäfses mit Wasser kann man eine kleine Luftpumpe anbringen.

Man kann auch statt der Glasflasche sich irgend eines andern geräumigen Gefäfses aus Blech oder Glas bedienen, welches auf dieselbe Weise, wie in der Zeichnung, mit dem Rohre verbunden ist, und aus welchem das Wasser durch einen Hahn abgelassen werden kann. Den Ausflufs des Wassers kann man durch das weitere oder minder weitere Oeffnen des Hahns reguliren.

Die Bestimmung des Krystallisationswassers in solchen Salzen, in denen es zur Existenz der Verbindung gehört, und die beim Erhitzen zersetzt werden, ehe sie das Wasser verlieren, ist mit vielen Schwierigkeiten ver-

bunden. Gewöhnlich bestimmt man dann die Menge des Wassers aus den Producten der Zersetzung. Es lassen sich hierzu keine allgemeine Regeln geben, denn die Methoden, die man dann anwenden mufs, müssen sich nach der Natur der Bestandtheile des Salzes richten. Salze dieser Art sind z. B. alle phosphorichtsauren und unterphosphorichtsauren Salze. Wie man in diesen den Gehalt an Wasser bestimmen mufs, ist schon früher, S. 422., gezeigt worden.

In vielen andern Salzen, welche Wasser enthalten, welches zur Existenz der Verbindung gehört, kann man die Menge desselben bestimmen, indem man eine gewogene Menge des Salzes auf die Weise, wie es weiter unten gezeigt werden soll, mit einem Uebermaafse von Kupferoxyd glüht, und das dabei erhaltene Wasser bestimmt. Enthält die Verbindung aufser Wasser noch Wasserstoff, so ist die ganze Menge desselben in Wasser verwandelt worden; diese Menge mufs von der ganzen Menge des Wassers abgezogen werden.

Aufser den Salzen enthalten noch die meisten Säuren Wasser; mit diesen ist es aber in den meisten Fällen so fest verbunden, dafs es durch eine Hitze, bei welcher es sich sonst mit Leichtigkeit verflüchtigt, nicht davon getrennt werden kann. Es vertritt in diesen wasserhaltigen Säuren das Wasser die Stelle einer Base, und enthält auch in den meisten Fällen dieselbe Menge Sauerstoff, wie die Base, mit welcher die Säure ein neutrales Salz bildet. Man sättigt daher, um die Quantität des Wassers zu bestimmen, eine gewogene Menge der wasserhaltigen Säure mit einer Base, die damit ein wasserfreies Salz bildet; die Base verbindet sich dann mit der Säure und trennt das Wasser davon. Hierauf bestimmt man das Gewicht des erhaltenen wasserfreien Salzes; wenn nun die Menge der hinzugesetzten Base bekannt ist, so hat man nur nöthig, um den Gehalt an Wasser in der angewandten Säure zu finden, von dem gemein-

schaftlichen Gewicht der Base und der wasserhaltigen Säure das des erhaltenen wasserfreien Salzes abzuziehen.

Als Base bedient man sich bei dieser Methode, in fast allen Fällen, am besten des frisch ausgeglühten Bleioxyds; es eignet sich dies besser als Erden und Alkalien hierzu, weil es nicht schnell Kohlensäure anzieht. Die abgewogene Menge der wasserhaltigen Säure löst man in Wasser auf und setzt Bleioxyd im Uebermaafse hinzu; man dampft dann Alles bis zur Trocknifs ab, und glüht den Rückstand, wenn dies geschehen kann, ohne die Säure im Bleisalze zu zerstören. Wird die Säure durch Glühen zerstört, so mufs man den Rückstand längere Zeit an einem warmen Ort erwärmen, damit sich alles Wasser daraus verflüchtigt. Was nun dieses geglühte oder getrocknete Bleisalz mit Ueberschufs an Bleioxyd weniger wiegt, als die angewandte wasserhaltige Säure und das angewandte Bleioxyd, besteht im Wasser der Säure.

Bildet die wasserhaltige Säure mit einer Base eine ganz unlösliche wasserfreie neutrale Verbindung, so braucht man blofs die Auflösung einer gewogenen Menge der wasserhaltigen Säure im Wasser mit einer Auflösung eines Salzes dieser Base zu vermischen, um aus dem erhaltenen unlöslichen neutralen Salze die Menge des Wassers in der Säure zu finden. Es läfst sich indessen nur in den verschiedenen Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Wasser auf diese Weise der Wassergehalt bestimmen. Man löst eine gewogene Menge der wasserhaltigen Säure in vielem Wasser auf, und setzt zu der Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum. Aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man den Gehalt an Schwefelsäure, und findet dann leicht die Menge Wasser, die früher damit verbunden war.

Es verbinden sich zwar noch andere Säuren, z. B. Phosphorsäure, Arseniksäure u. s. w., mit Basen zu in Wasser unlöslichen Salzen, doch kann in ihnen der Was-

sergehalt auf diese Weise nicht gefunden werden; denn diese Säuren bilden mit einer Base mehrere in Wasser unlösliche Salze, von denen die neutrale Verbindung nicht rein, sondern sehr oft mit basischen Verbindungen gemengt niederfällt, wenn auch die aufgelöste Säure genau durch Ammoniak neutralisirt worden ist. Man müfste dann noch die Menge der Base in dem erhaltenen Niederschlage durch eine besondere Untersuchung bestimmen. Dies ist aber mit noch mehr Schwierigkeiten verknüpft, und man erhält doch nicht immer ein sehr richtiges Resultat, weil oft die entstandene Verbindung nicht ganz unlöslich in Wasser ist. Am besten ist es daher, immer in diesen Säuren nach der oben beschriebenen Methode durch Bleioxyd die Menge des Wassers zu bestimmen; man findet diese auch schon S. 301. und 395. angeführt.

Wenn in einer wasserhaltigen Säure, die im festen Zustande ist, der Gehalt an Wasser bestimmt werden soll, so braucht man nur eine gewogene Menge davon mit einer gewogenen Menge frisch geglühten Bleioxyds zu mengen und bis zum Glühen zu erhitzen, wenn die entstehende Verbindung durch das Glühen nicht zersetzt wird. Der Wassergehalt ergiebt sich dann aus dem Gewichtsverluste. Bildet die Säure mit dem Bleioxyd eine leicht schmelzbare Verbindung, was sehr häufig der Fall ist, so braucht man nur das Bleioxyd in einem Platintiegel über die Säure zu legen, und dann das Ganze vorsichtig zu erhitzen. Wird das entstandene Bleioxydsalz durch Glühen beim Zutritte der Luft etwas zersetzt, so mufs der Versuch in einer Retorte angestellt werden. Man mufs in diesem Falle keine zu starke Hitze geben, damit das Bleioxyd das Glas nicht angreifen kann.

Auch mehrere Basen enthalten chemisch gebundenes Wasser, das aus vielen derselben nur durch starke Hitze, aus einigen aber, z. B. dem Kali und Natron, selbst durch die stärkste Hitze nicht ausgetrieben werden kann. In

letzteren findet man den Gehalt an Wasser auf die Weise, dafs man eine gewogene Menge der wasserhaltigen Base in etwas Wasser auflöst, und dann die Auflösung mit einer Säure übersättigt, die mit der Base ein neutrales Salz bildet, das durch Glühen nicht zersetzt wird, und von welchem der Ueberschufs der hinzugesetzten Säure sich leicht verjagen läfst. Man kann sich hierzu der Schwefelsäure, oder besser noch der Chlorwasserstoffsäure bedienen, weil der Ueberschufs der Schwefelsäure vom schwefelsauren Kali oder Natron weit schwerer mit Genauigkeit vertrieben werden kann, als der Ueberschufs der Chlorwasserstoffsäure vom Chlorkalium oder Chlornatrium. Aus dem erhaltenen neutralen wasserfreien schwefelsauren Alkali, oder aus dem erhaltenen Chlorkalium oder Chlornatrium, berechnet man die Menge des trocknen Alkali's, und findet so die Menge Wasser, die vorher damit verbunden war.

Es ist nicht gut möglich, noch mehrere allgemeine Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes in den verschiedenen Verbindungen anzugeben. Im Vorhergehenden sind indessen besonders die Methoden berücksichtigt worden, nach welchen der Wassergehalt in zusammengesetzten Substanzen gefunden werden mufs, wenn dies nicht auf die gewöhnlichste Art, durch Erhitzen der Verbindung, geschehen kann. Besondere Vorsichtsmaafsregeln hat man zu nehmen, wenn man in organischen Substanzen den Wassergehalt bestimmen, oder sie davon befreien will; hiervon wird indessen noch weiter unten die Rede sein.

Analyse der Mineralwasser. — Wegen der ausgebreiteten medicinischen Anwendung der Mineralwasser ist die quantitative Analyse derselben von besonderer Wichtigkeit. Es ist schon im ersten Theile dieses Werkes bemerkt worden, welche Bestandtheile man bisher in ihnen gefunden, und auf welche man eine vorzügliche Rücksicht zu nehmen hat. Der Gang der Untersuchung ist daher bei Mineralwassern, welche keine un-

ungewöhnliche Bestandtheile enthalten, in vielen Fällen oft derselbe.

Fast auf dieselbe Weise, wie man mehrere Mineralwasser zu analysiren pflegt, werden auch die Salzsoolen, die Brunnen- und Quellwasser, so wie das Meerwasser, untersucht.

Die zu untersuchenden Mineralwasser enthalten oft viele flüchtige Stoffe aufgelöst, welche beim längeren Zutritte der atmosphärischen Luft aus ihnen theils unzersetzt entweichen, wie das Kohlensäuregas, theils durch dieselbe zersetzt werden, wie Schwefelwasserstoffgas. Von der Kohlensäure enthalten einige Mineralwasser eine solche Menge, dafs, wenn sie in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt worden sind, oft ein Theil derselben beim Oeffnen verloren geht. Der Gehalt an gasförmigen Stoffen in solchen Mineralwassern wird auf eine besondere Weise bestimmt, von welcher weiter unten die Rede sein wird.

Bei der Analyse sehr vieler Mineralwasser, die nur eine höchst unbedeutende Menge von freien gasförmigen Stoffen enthalten, deren Menge oft nicht mehr beträgt, als Wasser beim längeren Stehen an der atmosphärischen Luft von derselben aufnimmt, nimmt man gewöhnlich bei der quantitativen Analyse auf dieselben nicht Rücksicht. Zu diesen gehören auch die Brunnenwasser, die Salzsoolen und das Meerwasser, welche alle längere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung gewesen sind. Bei diesen bestimmt man nur die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile. Die Bestimmung letzerer geschieht auf gleiche Weise auch bei der Analyse der Mineralwasser, welche viele freie gasförmige Stoffe enthalten.

A n a l y s e d e r M i n e r a l w a s s e r, w e l c h e a u f s e r f r e i e r K o h l e n s ä u r e v i e l k o h l e n s a u r e A l k a l i e n u n d E r d a r t e n a u f g e l ö s t e n t h a l t e n (sogenannte alkalische Mineralwasser). B e s t i m m u n g d e r f e u e r b e s t ä n d i g e n B e s t a n d t h e i l e d e s M i n e r a l w a s s e r s. — Um ohne viele Umstände die zur Analyse bestimmte

Menge des Mineralwassers mit grofser Genauigkeit abmessen zu können, bedient man sich einer Flasche mit einem gut eingeschliffenen Stöpsel, von welcher man genau weifs, wie viel sie bei einer gewissen Temperatur destillirtes Wasser enthält, wenn der Stöpsel so aufgesetzt ist, dafs keine Luftblase zurückbleibt. Man füllt dann die Flasche mit dem zu untersuchenden Mineralwasser auf gleiche Weise und wägt die Flasche. Man erfährt dann das specifische Gewicht des Mineralwassers. Man bedient sich derselben Flasche während der ganzen Arbeit, nicht nur um die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile in der Quantität Mineralwasser zu erfahren, welche die Flasche fafst, sondern auch, um den einen oder den andern Bestandtheil des Wassers in einer gekannten Menge desselben einzeln zu bestimmen, wenn man eine gröfsere Menge desselben sich verschaffen kann.

Enthält das Mineralwasser sehr viele Kohlensäure, so läfst man dasselbe in einem offenen Gefäfse so lange stehen, bis sich keine Gasblase mehr an die innere Seite der Wände des Gefäfses absetzt, ehe man das specifische Gewicht des Wassers nimmt. Oft setzt sich dabei ein Niederschlag ab, der vorzüglich aus Eisenoxyd besteht, welches durch die freie Kohlensäure zum Theil als Oxydul im Wasser aufgelöst war. — Diese Vorsicht ist nothwendig und mufs bei jeder Menge des Mineralwassers angewandt werden, welche zur Analyse der feuerbeständigen Substanzen gebraucht wird.

a) Der Inhalt einer oder mehrerer Flaschen wird vorsichtig bis zur Trocknifs abgedunstet. Dies geschieht am besten in einer Schale von Platin, die tarirt worden ist. In Ermangelung einer solchen bedient man sich einer Schale von Porcellan oder Glas. Das Abrauchen mufs bei sehr gelinder Wärme geschehen; das Wasser darf während desselben nicht in's Kochen kommen. Es mufs auch, wie dies bei Abdampfungen dieser Art immer geschehen mufs, die Schale mit Löschpapier bedeckt sein,

damit kein Staub das Wasser verunreinigen könne. — Nach dem Eintrocknen wird nach und nach die Schale stärker erhitzt, so dafs sie endlich am Boden gelinde glüht. Nach dem Wägen der tarirten Schale erfährt man die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile in einer gewissen Menge des Mineralwassers.

Die meisten Mineralwasser enthalten geringere oder gröfsere Mengen von organischen Stoffen aufgelöst, welche Ursache sind, dafs die feuerbeständigen Bestandtheile des Mineralwassers beim starken Erhitzen gebräunt oder geschwärzt werden. Es ist nicht möglich, die Menge der organischen Materie im Mineralwasser mit Genauigkeit zu bestimmen. Dampft man das Mineralwasser nur so weit ab, dafs durch die Hitze die organische Materie noch nicht zerstört wird, so kann man, wegen der hygroscopischen Eigenschaft derselben, die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile schwer bestimmen. Es ist daher am besten, den feuerbeständigen Rückstand beim Zutritte der Luft so lange zu erhitzen, bis die organische Materie fast ganz darin zerstört worden ist, wenn dieselbe in nicht zu grofser Menge vorhanden ist, oder wenn es nicht von besonderem Interesse ist, die Natur derselben genau zu bestimmen. Ist dieselbe in zu grofser Menge im Mineralwasser enthalten, so ist oft das Zerstören derselben durch die Hitze schwer; auch können dabei einige unorganische Bestandtheile des Mineralwassers zersetzt werden.

Enthält das Mineralwasser sehr wenige feuerbeständige Substanzen, und mufs man daher eine grofse Menge desselben in einer gröfsern Schale abdampfen, die nicht tarirt werden kann, so ist man oft genöthigt, die Bestimmung der Menge der feuerbeständigen Bestandtheile zu unterlassen, weil es sehr schwer ist, dieselben aus einer gröfseren Schale in einen kleinen Platintiegel zu bringen. Einige derselben setzen sich nämlich sehr fest an die Wände der Schale während des Abdampfens an, und können von denselben nicht mechanisch losgemacht werden.

In diesem Falle ist es auch selbst nicht einmal nöthig, das Mineralwasser bis zur Trocknifs abzudampfen; man braucht es nur so weit abzurauchen, bis die auflöslichen Salze anschiefsen wollen.

b) Die gewogenen feuerbeständigen Substanzen, oder auch die nicht ganz bis zur Trocknifs abgedampfte Masse, werden darauf mit Wasser behandelt. Die im Wasser unlöslichen Substanzen werden auf einem möglichst kleinen gewogenen Filtrum filtrirt und ausgesüfst. Sie werden darauf möglichst scharf getrocknet und gewogen. Sie bestehen vorzüglich aus Kieselsäure, aus kohlensauren Erdarten und Eisenoxyd, welche gewöhnlich vorher als zweifach kohlensaure Salze im Wasser aufgelöst waren, und manchmal auch noch Phosphorsäure enthalten, oder zum Theil auch als Fluorverbindungen darin enthalten sind. — Hatte man die feuerbeständigen Bestandtheile nach dem Abdampfen des Wassers zu stark geglüht, so hat die kohlensaure Talkerde ihre Kohlensäure verloren.

Die Kieselsäure ist in den Mineralwassern in den meisten Fällen wahrscheinlich in den organischen Substanzen desselben enthalten. Die meiste Kieselsäure mag oft in die Mineralwasser durch die Infusionsthierchen mit Kieselpanzern (Bacillariae und Naviculae) kommen.

Etwas Aehnliches mag selbst hinsichtlich des Eisengehalts der Mineralwasser bisweilen statt finden, wenn derselbe nicht in ihnen aufgelöst ist, sondern als Ocker einen Absatz bildet. Dieser besteht oft aus Infusionsthierchen, deren Panzer aus Eisenoxyd mit etwas Kieselsäure besteht (Gallionella ferruginea und aurichalcea Ehrenbergii).

c) Die Auflösung der im Wasser löslichen Salze kann bei genauen Analysen wiederum abgedampft und der trockene Rückstand geglüht werden. Es geschieht dies blofs, um das Gewicht derselben unmittelbar, und nicht nach Wägung der unlöslichen Salze, durch den Verlust zu bestimmen. Hat man das Gewicht letzterer

mit hinreichender Genauigkeit bestimmt, so kann dieses Abdampfen besser ganz unterbleiben.

Hat man indessen die Auflösung abgedampft, so löst man nach dem Wägen die Salze wiederum im Wasser auf. Manchmal kann dabei eine sehr unbedeutende Menge ungelöst bleiben. Es ist dies gewöhnlich Talkerde, deren Gewicht man bestimmt.

Die Flüssigkeit wird darauf vorsichtig mit Essigsäure übersättigt und wiederum bis zur Trocknifs abgedampft. Hatte das alkalische Salz etwas Kieselsäure aufgelöst, so bleibt diese ungelöst zurück, im entgegengesetzten Falle löst sie sich klar auf. Das Abdampfen kann indessen unterbleiben, wenn überhaupt der Gehalt der Kieselsäure im Wasser sehr unbedeutend ist.

Ist das Abdampfen indessen geschehen, so sind in der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit von Säuren gewöhnlich nur Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure enthalten; durch die Sättigung mit Essigsäure ist die in den löslichen Salzen enthaltene Kohlensäure verjagt worden.

Man setzt zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurer oder salpetersaurer Baryterde, nachdem man vorher freie Essigsäure oder Salpetersäure hinzugefügt hat. Die erhaltene schwefelsaure Baryterde wird geglüht und gewogen, und darauf der Gehalt an Schwefelsäure im Mineralwasser berechnet. Es ist dies die ganze Menge dieser Säure im Mineralwasser, wenn unter den auflöslichen Salzen desselben kohlensaures Alkali zugegen ist.

Zu der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird darauf eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, um die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber zu fällen, dessen Menge genau bestimmt wird. Es enthält die ganze Menge von Chlor, die im Mineralwasser enthalten ist. — Enthält das Mineralwasser eine Jodverbindung aufgelöst, so wird mit dem Chlor-

silber auch Jodsilber niedergeschlagen. Bei den Analysen der Mineralwasser kann man letzteres vom Chlorsilber vermittelst Ammoniak trennen. Bei Gegenwart einer Bromverbindung wird dann auch noch Bromsilber gefällt. — Wie man, wenn man grofse Quantitäten des Mineralwassers untersuchen kann, den Bromgehalt und auch den Jodgehalt gleichsam concentriren kann, ist S. 574. und 578. gezeigt worden.

Da es von Wichtigkeit ist, den Gehalt von Schwefelsäure und von Chlorwasserstoffsäure sehr genau zu bestimmen, so thut man wohl daran, wenn man eine grofse Menge des Mineralwassers sich verschaffen kann, diese beide Säuren in andern Mengen des Wassers zu bestimmen. Man wendet zu diesem Ende eine durch die oben erwähnte Flasche bestimmte Menge des Mineralwassers zur Bestimmung der Schwefelsäure an. Man setzt zu dem Wasser freie Chlorwasserstoffsäure, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum als schwefelsaure Baryterde. Es ist nicht nöthig, diese Bestimmung der Schwefelsäure im Mineralwasser besonders vorzunehmen, wenn unter den auflöslichen Salzen etwas phosphorsaures Alkali zugegen ist, da, wie weiter unten gezeigt werden wird, bei Bestimmung der Phosphorsäure auch die der Schwefelsäure genau geschehen kann.

Eine andere durch die Flasche bestimmte Menge des Mineralwassers wird durch Salpetersäure sauer gemacht, und zur Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt.

d) In den löslichen Salzen ist die Base der Säuren gewöhnlich Natron. Es kann indessen im Mineralwasser auch Kali und selbst Lithion zugegen sein; auch können selbst sehr kleine Mengen von Phosphorsäure mit diesen Alkalien verbunden sein, obgleich bei Anwesenheit von Lithion, und besonders von Kalkerde, diese fast nur unwägbar sein können.

Man bereitet sich aus einer bestimmten Menge des

Mineralwassers eine neue Menge der feuerbeständigen Bestandtheile, und behandelt diese auf die oben in *b*) erwähnte Weise, um die löslichen Salze von den unlöslichen zu trennen. Die Auflösung der erstern wird vermittelst Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und um daraus die Schwefelsäure zu entfernen, dieselbe mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Die erhaltene schwefelsaure Baryterde kann, zur Bestätigung früherer Versuche, dem Gewichte nach bestimmt werden. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zu einem geringen Volum verdunstet, darauf in eine Flasche gethan, welche verschlossen werden kann, und in derselben mit Ammoniak etwas übersättigt. Ist ein geringer Gehalt von Phosphorsäure vorhanden, so wird derselbe nach einiger Zeit in der gegen den Zutritt der Luft geschützten Flüssigkeit als phosphorsaure Baryterde gefällt werden. Man filtrirt dieselbe, so viel wie möglich gegen den Zutritt der Luft geschützt, und bestimmt das Gewicht derselben, wenn ihre Menge dazu nicht zu gering ist. Auch wenn dies nicht der Fall sein sollte, so kann man wegen der geringen Menge in derselben nicht gut die Phosphorsäure auf die Weise bestimmen, wie es S. 410. gezeigt worden ist. Man kann sie für basisch (vier Fünftel) phosphorsaure Baryterde halten, und den Gehalt an Phosphorsäure danach berechnen.

Die von der phosphorsauren Baryterde, wenn diese gefunden wurde, abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einem Ueberschufs einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt, um die Baryterde fortzuschaffen; die von der kohlensauren Baryterde getrennte Auflösung wird bis zur Trocknifs abgedunstet, und der trockene Rückstand bis zur Verjagung des Chlorwasserstoff-Ammoniaks geglüht und gewogen. Er besteht aus Chlornatrium, kann aber Chlorkalium und selbst auch Chlorlithium enthalten. Man löst das geglühte Salz in Wasser, und versetzt es mit einer Auflösung von Platinchlorid oder von Natriumplatinchlorid, dampft alles bei sehr gelinder Wärme bis

zur Trocknifs, und löst den Rückstand in Alkohol von 0,84 spec. Gewicht auf. Bei Gegenwart von Kali im Mineralwasser bleibt dann Kaliumplatinchlorid ungelöst zurück, aus dessen Menge die des Chlorkaliums bestimmt wird, welche man von der des Chlornatriums abzieht, dessen Menge dann richtig bestimmt wird, wenn nicht zugleich Chlorlithium in demselben vorhanden war.

e) Vermuthet man im Mineralwasser Lithion, oder hat man dasselbe bei der qualitativen Untersuchung gefunden, so müssen, da die Menge desselben in jedem Falle immer ziemlich unbedeutend ist, aus einer bestimmten grofsen Menge des Mineralwassers die nach dem Abdampfen desselben erhaltenen löslichen Salze blofs zur Bestimmung des Lithions dargestellt werden. Zu der Auflösung derselben setzt man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron und etwas freies kohlensaures Natron, dampft das Ganze bis zur Trocknifs ab, und gewinnt das phosphorsaure Natron-Lithion auf die Weise, wie es S. 11. gezeigt worden ist. Man berechnet, wie viel Chlorlithium es entspricht, und zieht es von dem erhaltenen Gewichte des Chlornatriums ab.

Hat man nun die Menge des Natrons, so wie die der kleinen Mengen von Kali und Lithion, bestimmt, weifs man ferner die Menge der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure im Mineralwasser, so berechnet man danach die Menge des schwefelsauren Natrons und des Chlornatriums, und findet dann die Menge der Kohlensäure oder des kohlensauren Natrons aus dem Verluste. Die kleine Menge von Kali kann man als schwefelsaures Kali, und die kleine Menge von Lithion als kohlensaures Lithion berechnen; doch nur aus einer gewissen Willkühr, indem man annimmt, dafs in gemengten Salzen die stärksten Basen mit den stärksten Säuren verbunden sind.

Um die Menge des kohlensauren Natrons im Mineralwasser auf eine andere Weise zu bestimmen, werden,

nach Liebig, aus einer bestimmten Menge des Mineralwassers durch Abdampfen die unlöslichen Bestandtheile ausgeschieden (*a*, *b*), und die Auflösung mit reinem Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt, worauf man sie mit Vorsicht abdampft, und den Rückstand bis zur Entfernung aller ammoniakalischen Salze glüht. Das Chlorwasserstoff-Ammoniak zerlegt beim Erhitzen die kohlensauren Alkalien, und es bleibt eine dem kohlensauren Salze entsprechende Menge von Chlormetall zurück. Wird der Rückstand in Wasser aufgelöst, und die Auflösung wiederum mit salpetersaurer Silberoxydauflösung gefällt (nachdem man sie vorher mit einigen Tropfen Salpetersäure sauer gemacht hat), so erhält man mehr Chlorsilber als bei der Bestimmung des Chlors in *c*) (S. 613. oder 614.). Zieht man letztere Menge Chlorsilber von ersterer ab, so berechnet man aus dem Ueberschusse des Chlorsilbers die Menge des kohlensauren Natrons nach den Tabellen (siehe Natrium).

f) Es ist nun noch der Gang der Untersuchung der Bestandtheile des Mineralwassers zu beschreiben, welche nach dem Abdampfen desselben im Wasser unlöslich geworden waren. Man löst sie in Salpetersäure auf und dampft die Auflösung bis zur Trocknifs ab. Dies mufs in einem Platintiegel geschehen, welchen man während der Verdunstung mit einer Glasplatte bedeckt hält. Bei Gegenwart von einer Fluorverbindung findet man dann das Glas etwas angegriffen, besonders wenn man es anhaucht. Man sieht dies vorzüglich, wenn man die Tropfen, welche sich an die Glasplatte setzen, auf derselben eintrocknet. Wenn dies nicht geschieht, kann man von der Abwesenheit einer Fluorverbindung überzeugt sein.

Die eingetrocknete salpetersaure Salzmasse wird darauf mit Salpetersäure angefeuchtet und nach einer halben Stunde mit Wasser übergossen. Es bleibt dann Kieselsäure ungelöst zurück, deren Gewicht man bestimmt.

g) Die von der Kieselsäure abfiltrirte salpetersaure

Auflösung wird darauf mit reinem Ammoniak übersättigt. Der dadurch entstehende gröſsere oder geringere Niederschlag wird schnell, und möglichst gegen den Zutritt der Luft sorgfältig geschützt, filtrirt.

h) In der von diesem Niederschlage getrennten Flüssigkeit wird vermittelst oxalsauren Ammoniaks die Kalkerde gefällt, welche manchmal eine Spur von Manganoxyd enthalten kann, wenn dasselbe im Mineralwasser in nicht zu unbedeutender Menge zugegen ist (S. 70.). Die oxalsaure Kalkerde wird auf die Weise, wie es S. 20. gezeigt wurde, in kohlensaure Kalkerde verwandelt. Die Menge des Mangans in der gefällten oxalsauren Kalkerde ist indessen gewöhnlich so unbedeutend, daſs sie oft kaum, nach Auflösung der kohlensauren Kalkerde in Chlorwasserstoffsäure, vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniaks, von der Kalkerde getrennt werden kann.

Die gefällte Kalkerde kann oft noch Strontianerde enthalten. Man löst die kohlensaure Kalkerde nach dem Wägen in Salpetersäure auf, und trennt von ihr die gewöhnlich sehr kleine Menge der Strontianerde auf die Weise, wie es S. 21. angegeben ist. Es ist nothwendig, die erhaltene Strontianerde auf einen Kalkerdegehalt zu prüfen.

i) Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Auflösung enthält die gröſste Menge der im Mineralwasser befindlichen Talkerde. Da als Säure nur Salpetersäure in der Flüssigkeit enthalten ist, so kann man dieselbe bis zur Trockniſs abdampfen, und die trockene Masse stark glühen, um die Talkerde zu erhalten. Dies kann auch geschehen, wenn statt der Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung des unlöslichen Rückstandes angewandt worden ist, wenn man dabei die Vorsichtsmaaſsregeln beobachtet, welche S. 41. angeführt worden sind. Man wägt die geglühte Talkerde. Sie enthält gewöhnlich noch etwas kohlensaures Natron, da dasselbe mit der kohlensauren Talkerde ein sehr schwerlösliches Doppel-

salz bildet, welches beim Glühen zersetzt wird, wenn die Talkerde ihre Kohlensäure verliert. Aus demselben Grunde findet man oft bei der Wiederauflösung der im Wasser löslichen Salze etwas Talkerde, wie dies in *c*) erwähnt wurde.

Man behandelt den geglühten Rückstand mit Wasser, welches das kohlensaure Natron auflöst, dessen Auflösung man bis zur Trocknifs abdampft, um die Menge desselben zu bestimmen. Man mufs es mit Chlorwasserstoffsäure sättigen, um zu sehen, ob dadurch nicht eine kleine Menge eines zerfliefslichen Salzes gebildet wird, was Anwesenheit von Talkerde in dem kohlensauren Natron anzeigen würde.

Die geglühte Talkerde kann noch etwas Manganoxyd enthalten, welches man, nach Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure, wobei oft auch eine Spur von Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, und Sättigung der Auflösung mit Ammoniak, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmangan zu fällen suchen mufs. Die kleine Menge desselben braucht man blofs stark zu glühen und als Manganoxyd-Oxydul zu berechnen. Nach Abzug des Gewichts desselben, so wie des vom erhaltenen kohlensauren Natron, erhält man erst das der Talkerde.

Um sich noch mehr von der Richtigkeit der Menge der Talkerde zu überzeugen, kann man noch in der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem in ihr durch Chlorwasserstoffsäure der Ueberschufs des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks zerstört worden ist, die aufgelöste Talkerde durch phosphorsaures Natron mit einem Zusatze von Ammoniak fällen.

k) Der Niederschlag, welcher in *g*) durch Ammoniak aus der salpetersauren Auflösung der Erden erhalten wurde, wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. In dieser Auflösung ist die ganze Menge des im Mineralwasser enthaltenen Eisenoxyduls als Eisenoxyd enthal-

ten; sie enthält oft noch kleine Mengen von Thonerde, von Phosphorsäure, Manganoxyd, und bei etwas reichlicher Gegenwart der letzteren auch Kalkerde (S. 71.) und etwas Talkerde, deren Menge um so gröfser ist, je weniger die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit sauer gewesen ist.

Die chlorwasserstoffsaure Auflösung wird mit einer Auflösung von reinem Kali übersättigt und damit gekocht. Die erhaltene Fällung von Eisenoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die Auflösung, nach Sättigung derselben mit Ammoniak, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt. Das erhaltene Schwefeleisen, das in manchen Fällen etwas Schwefelmangan enthalten kann, wird beim Zutritte der Luft stark geglüht und dadurch in Eisenoxyd verwandelt. Ist die Menge des erhaltenen Schwefeleisens indessen etwas bedeutend, so behandelt man es, um es in Eisenoxyd zu verwandeln, auf die Weise, wie es S. 77. gezeigt worden ist. Die kleine Menge des Mangans kann auf die bekannte Weise vom Eisen getrennt werden.

Die vom Schwefeleisen getrennte Flüssigkeit, die etwas Phosphorsäure und Spuren anderer Substanzen enthalten kann, wird mit Chlorwasserstoffsäure etwas übersättigt, um das in ihr befindliche Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu zerstören, und dann nach Abscheidung des Schwefels filtrirt. In der filtrirten chlorwasserstoffsauren Auflösung kann Ammoniak einen sehr geringen Niederschlag hervorbringen, der vorzüglich aus phosphorsaurer Kalkerde und Talkerde bestehen wird.

Die alkalische Flüssigkeit, aus welcher das Eisenoxyd abgeschieden worden ist, wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt; man läfst sie darauf längere Zeit stehen und erwärmt sie, damit alle Kohlensäure aus ihr entweichen kann. Ammoniak kann dann in ihr einen geringen Niederschlag hervorbringen, der Thonerde und Phosphorsäure enthalten kann. Die Menge desselben ist

gewöhnlich so gering, dafs es unmöglich ist, noch eine fernere Trennung der Bestandtheile desselben auf die Weise vorzunehmen, wie dies S. 408. gezeigt wurde. Man mufs sich daher in den meisten Fällen begnügen, in denselben die Gegenwart der Phosphorsäure durch Borsäure und Eisendraht vermittelst des Löthrohrs zu beweisen (S. 267. des ersten Theils), und sich überzeugen, dafs aufser Thonerde in demselben keine andere Base enthalten ist, was man schon daran sieht, dafs der Niederschlag, mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet, und dann durch die Flamme des Löthrohrs stark erhitzt, schön blau wird.

Bei der Analyse dieses in *g*) vermittelst Ammoniak erhaltenen Niederschlags kann man sich auch mit vielem Vortheile der Methode bedienen, die S. 415. erwähnt wurde. Man löst den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf, neutralisirt die Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak, und fällt durch's Kochen das Eisenoxyd.

Ist in dem Mineralwasser eine Fluorverbindung enthalten, so ist dieselbe gewöhnlich in diesem in *g*) vermittelst Ammoniaks erzeugten Niederschlag enthalten, da gewöhnlich das Fluor als Fluorcalcium zugegen ist. Wenn man sich bei der qualitativen Untersuchung von der Gegenwart des Fluors im Mineralwasser überzeugt hat, so löst man zwar die durch Abdampfen im Wasser unlöslich gewordenen Bestandtheile des Mineralwassers in Salpetersäure auf, wie dies in *f*) gezeigt wurde, dampft aber dann nicht zur Erhaltung der Kieselsäure die Auflösung bis zur Trocknifs ab, sondern filtrirt die Auflösung von dem Theil der Kieselsäure ab, welcher sich in der Salpetersäure nicht aufgelöst hatte, und übersättigt sie dann durch Ammoniak. Der geglühte und gewogene Niederschlag wird in einem Platintiegel mit Schwefelsäure übergossen, wodurch Fluorwasserstoffsäure entwickelt wird, und auch wohl Kieselfluorwasserstoffsäure entweicht, wenn in dem Niederschlage Kieselsäure enthalten war. Die

saure Masse wird in vielem Wasser aufgelöst, und in dieser Auflösung vermittelst Ammoniaks das Eisenoxyd, so wie die Phosphorsäure, die Thonerde und eine Spur von Talkerde, gefällt. Der Niederschlag wird, gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt, und dann ferner analysirt, wie es so eben gezeigt wurde. In der abfiltrirten Flüssigkeit wird aber vermittelst oxalsauren Ammoniaks die Kalkerde gefällt, welche als Fluorcalcium im Mineralwasser zugegen war.

Untersucht man ein eisenhaltiges Mineralwasser, welches in verkorkten Flaschen oder Krügen versandt worden ist, so hat ein kleiner Theil des Eisenoxyds sich mit dem Gerbstoff des Korkes verbunden und denselben schwarz gefärbt; ein anderer gröſserer Theil hat sich oft so fest an die innere Seite der Gefäſse angesetzt, daſs er durch mechanische Mittel nicht davon losgemacht werden kann. Er kann dann durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden. Auch den schwarz gefärbten Kork muſs man mit etwas von dieser Säure digeriren; beide chlorwasserstoffsaure Auflösungen können dann mit der Auflösung des in *g*) durch Ammoniak entstandenen Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure vereinigt werden.

Bei der Berechnung der im Wasser unlöslichen Bestandtheile des Mineralwassers führt man den gefundenen Fluorgehalt als Fluorcalcium an, da es als solches wahrscheinlich fast immer im Mineralwasser enthalten ist; die Kalkerde, Strontianerde und Talkerde werden als einfach kohlensaure Salze angeführt, weil sie als solche in dem im Wasser unlöslichen Rückstand enthalten sind, obgleich sie im Mineralwasser selbst als zweifach kohlensaure Verbindungen aufgelöst sind. Aus demselben Grunde auch wird der gefundene Eisen- und Mangangehalt als Eisenoxyd und Manganoxyd angeführt, obgleich beide Metalle im Mineralwasser als zweifach kohlensaure Oxydulverbindungen enthalten sind. Die erhaltene Thonerde ist

als phosphorsaure oder schwefelsaure Thonerde, oder als Chloraluminium im Mineralwasser enthalten.

Die alkalischen Mineralwasser bilden fast immer, da wo das Wasser ihrer Quellen mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, Absätze, die in ihrer Zusammensetzung mit den Substanzen übereinkommen, welche bei der Untersuchung als unlösliche Bestandtheile beim Abdampfen des Mineralwassers abgeschieden werden. Man kann sich diese Absätze oft in grofsen Mengen verschaffen. Da nun einige Bestandtheile, wie Fluor, Phosphorsäure, Thonerde, Strontianerde, Manganoxydul u. s. w., oft in so aufserordentlich kleiner Menge im Mineralwasser enthalten sind, dafs man entweder ihre Gegenwart bei der Analyse gar nicht erkennt, oder sie nicht quantitativ abgeschieden werden können, so kann eine gewogene gröfsere Menge jenes Absatzes der Untersuchung unterworfen, und durch dieselbe jene seltenen Bestandtheile mit gröfserer Genauigkeit bestimmt werden. Man mufs sich überzeugen, dafs dieser Absatz hinsichtlich der Zusammensetzung mit der der beim Mineralwasser ausgeschiedenen unlöslichen Hauptbestandtheile wirklich übereinkommt; dann kann man letztere, so wie die seltenen Nebenbestandtheile, aus der Analyse des Absatzes berechnen. Berzelius hat sich dieser Methode zuerst bei der Untersuchung des Carlsbader Wassers bedient, und durch die Untersuchung der sich aus diesem Wasser absetzenden Sprudelsteine seltene Bestandtheile im Wasser gefunden, welche Allen entgangen waren, die sich vorher mit der Analyse jenes Wassers beschäftigt hatten.

Der Gang der Untersuchung eines Mineralwassers mufs sich wesentlich modificiren, wenn die Quantität desselben, die man der Analyse unterwerfen kann, nur sehr gering ist. Hierbei ist es fast immer nicht möglich, die seltenen in so kleinen Mengen vorkommenden Bestandtheile zu bestimmen, zumal wenn auch die Menge der festen Bestandtheile im Wasser überhaupt nicht grofs ist.

Wenn man nur einige Loth eines solchen Wassers zu untersuchen hat, so mufs man selbst das Abdampfen des Wassers zur Bestimmung der festen Bestandtheile des Wassers unterlassen, und nur die Mengen der gefundenen Stoffe von der Menge des untersuchten Wassers abziehen.

Bei folgendem Gange der Untersuchung kann man in einer und derselben kleinen Menge von Mineralwasser die Hauptbestandtheile bestimmen: Man versetzt eine bestimmte Menge des Mineralwassers mit etwas Salpetersäure, und bestimmt durch salpetersaure Silberoxydauflösung die Menge des Chlors als Chlorsilber, darauf vermittelst einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde die Menge der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde. In der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssig zugesetzte Silberoxyd, und setzt darauf, ohne vorher zu filtriren, Schwefelsäure hinzu, um die überschüssige Baryterde zu entfernen, worauf man Schwefelsilber und schwefelsaure Baryterde gemeinschaftlich abfiltrirt. Man mufs letztere gut aussüfsen, damit sie nicht schwefelsaure Kalkerde enthalte. Die filtrirte Flüssigkeit sättigt man mit Ammoniak und setzt oxalsaures Ammoniak hinzu, um die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde zu bestimmen. Die davon getrennte Flüssigkeit wird abgedampft, die abgedampfte Masse geglüht und gewogen, nachdem sie während des Glühens mit etwas kohlensaurem Ammoniak behandelt worden ist. Sie wird in Wasser aufgelöst, und aus der Auflösung vermittelst essigsaurer Baryterdeauflösung die Schwefelsäure gefällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft; die abgedampfte Masse geglüht und mit Wasser behandelt, giebt kohlensaures Natron, das auf einen Gehalt an Kali untersucht werden kann. Aus dem im Wasser Ungelösten wird durch Auflösung in Chlorwasserstoffsäure und Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure schwefelsaure Talkerde erhalten, aus welcher man den Gehalt an Talkerde

erde berechnet. Talkerde und Natron, zu schwefelsauren Salzen berechnet, müssen im Gewichte mit der geglühten Masse übereinstimmen, aus welcher man beide Bestandtheile dargestellt hat. Man berechnet aus dem Gehalte der Schwefelsäure und des Chlors die Menge des schwefelsauren Alkali's und des Chlornatriums; ist mehr von der Säure und des Chlors vorhanden, als zur Sättigung des gefundenen Alkali's nothwendig ist, so ist ein Theil der Schwefelsäure mit der Talkerde verbunden, und der übrige Theil der Erden ist als doppelt kohlensaure Erde im Mineralwasser enthalten. Bei den alkalischen Brunnenwassern ist indessen der Gehalt von Schwefelsäure und von Chlor nicht hinreichend, um das gefundene Alkali zu sättigen; ein sehr grofser Theil desselben, so wie die ganze Menge der Erden, sind als doppelt kohlensaure Salze vorhanden.

Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile des Mineralwassers. — Es ist gewöhnlich nur Kohlensäuregas, dessen Volum in Mineralwassern bestimmt werden mufs; dasselbe kann mit unbedeutenden Mengen von Sauerstoffgas und von Stickstoffgas gemengt sein. Von dem Gehalte der Mineralwasser an Schwefelwasserstoffgas wird erst später die Rede sein.

Das Volum des im Mineralwasser aufgelösten Kohlensäuregases mit Genauigkeit zu bestimmen, ist oft schwer. Die Mineralwasser, welche sehr reich daran sind, enthalten die kohlensauren Alkalien und Erden als zweifach kohlensaure Salze aufgelöst, und dann noch oft so viel freie Kohlensäure, als das salzhaltige Wasser bei der Temperatur, welche demselben eigenthümlich ist, aufzulösen vermag. Gewöhnlich bestimmt man das aufgelöste Kohlensäuregas dem Volum nach auf die Weise, dafs man aus einer bestimmten Menge des Mineralwassers die gasförmigen Bestandtheile durch's Kochen austreibt. Wenn nun auch hierdurch die blofs im Wasser aufgelöste Kohlensäure aus dem Wasser ausgetrieben werden kann, so

entbindet sich zu gleicher Zeit Kohlensäuregas aus den aufgelösten zweifach kohlensauren Salzen. Die zweifach kohlensauren Erden verlieren die Hälfte der Kohlensäure, indem sie sich in einfach kohlensaure Salze verwandeln; die Menge von Kohlensäure hingegen, welche die zweifach kohlensauren Alkalien verlieren, kann nicht bestimmt werden, weil die Auflösungen derselben mehr oder weniger Kohlensäure nach der Dauer des Kochens und dem Drucke der Wasser- oder Quecksilbersäule, den das entweichende Gas zu überwinden hat, verlieren.

Die aus einem Mineralwasser durch längeres Kochen entbundene Kohlensäure führt man gewöhnlich bei den Analysen der Mineralwasser unter dem Namen der freien und halbgebundenen Kohlensäure an. Dieser Ausdruck hat, wie sich aus dem so eben Gesagten ergiebt, etwas sehr Unbestimmtes.

Da es von keinem Werthe ist, die Menge der Kohlensäure gasförmig zu bestimmen, welche durch's Kochen aus dem Mineralwasser ausgetrieben werden kann, indem das Volum desselben bei mehreren Versuchen nie dasselbe ist, so ist es am besten, die ganze Menge der aufgelösten Kohlensäure durch Fällung, vermittelst einer Auflösung von Chlorcalcium oder von Chlorbaryum, zu bestimmen.

Von diesen beiden Salzen hat unstreitig das Chlorbaryum so bedeutende Vorzüge vor dem Chlorcalcium, dafs man sich desselben allein nur bedienen mufs.

Man versetzt ein bestimmtes Volum des Mineralwassers mit kohlensäurefreiem Ammoniak, und setzt darauf Chlorbaryumauflösung in hinreichender Menge hinzu, worauf man die Flasche fest gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft verschliefst und nach dem Umschütteln sie mehrere Stunden ruhig stehen läfst. Der Niederschlag enthält die ganze Menge der Kohlensäure an Baryterde gebunden, ferner die ganze Menge der im Mineralwasser enthaltenen Schwefelsäure als schwefelsaure

Baryterde, so wie auch die Substanzen des Mineralwassers, welche sich durch Abdampfen desselben als unlösliche Bestandtheile ausscheiden. Nachdem der Niederschlag sich vollkommen abgesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit von demselben durch ein Filtrum abgegossen, der Niederschlag mit heifsem Wasser übergossen, und nach Verstopfung der Flasche wird dieselbe so lange hingestellt, bis der Niederschlag sich wieder vollständig gesenkt hat, worauf diese Operation noch einige Male wiederholt wird (S. 516.). Endlich bringt man den Niederschlag auf's Filtrum, und süfst ihn so lange mit heifsem Wasser aus, bis etwas von der filtrirten Flüssigkeit, mit etwas Salpetersäure versetzt, eine salpetersaure Silberoxydauflösung nicht mehr trübt. Während des Filtrirens der Flüssigkeiten mufs der Zutritt der atmosphärischen Luft abgehalten werden. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht und seinem Gewichte nach bestimmt. Von dem Gewichte desselben zieht man die Menge der unlöslichen Bestandtheile ab, die sich beim Abdampfen eines gleichen oder proportionalen Volums des Mineralwassers absetzen, nachdem diese geglüht worden sind; ferner auch die Menge der schwefelsauren Baryterde, welche die im Mineralwasser enthaltene Schwefelsäure bildet. Der Rest ist kohlensaure Baryterde, aus welcher man den Gehalt an Kohlensäure genau berechnen kann.

Wendet man Chlorcalciumauflösung zur Fällung der Kohlensäure statt der Chlorbaryumauflösung an, so ist der Gebrauch derselben mit mehreren Unannehmlichkeiten verknüpft. Der Niederschlag der kohlensauren Kalkerde setzt sich oft zum Theil so fest an die Wände des Gefäfses an, dafs er nicht durch mechanische Mittel losgemacht werden kann, sondern in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden mufs, worauf man von Neuem den Kalkerdegehalt in der Auflösung durch kohlensaures Ammoniak fällen mufs. Bei dem Niederschlage der kohlensau-

ren Baryterde ist dies nicht so leicht der Fall. Die kohlensaure Baryterde kann man glühen, ohne dafs sie im mindesten etwas von ihrem Kohlensäuregehalte verliert, während man beim Glühen der kohlensauren Kalkerde die Vorsichtsmaafsregeln beobachten mufs, die S. 20. erwähnt worden sind. Durch eine Chlorcalciumauflösung wird ferner nicht der ganze Schwefelsäuregehalt als schwefelsaure Kalkerde gefällt; es ist daher nöthig, die Menge der schwefelsauren Kalkerde im Niederschlage noch durch einen besonderen Versuch zu bestimmen, indem man denselben mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandelt, wodurch die schwefelsaure Kalkerde ungelöst bleibt, welche mit Spiritus ausgewaschen werden mufs.

Etwas verwickelter wird die Untersuchung, wenn in dem Mineralwasser noch phosphorsaures Alkali enthalten ist, denn dann enthält der Niederschlag noch phosphorsaure Baryterde. Es ist dies indessen selten der Fall, und wenn kohlensaure Kalkerde im Mineralwasser enthalten ist, so kann die Menge des phosphorsauren Alkali's nur so gering sein, dafs sie fast vernachlässigt werden kann. Uebrigens hat man durch die Analyse des Mineralwassers die Menge des phosphorsauren Alkali's bestimmt, und kann daher die entsprechende Menge der phosphorsauren Baryterde im Niederschlage berechnen.

Man kann auch nach dem Glühen des Baryterdeniederschlages in demselben den Kohlensäuregehalt unmittelbar bestimmen, indem man denselben in einer mit Quecksilber gefüllten Glasröhre durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt (S. 512.).

Das Schwierigste bei dieser Untersuchung ist die Art, wie man ein Volum eines sehr an Kohlensäure reichen Mineralwassers bestimmt, ohne etwas von dem während der Bestimmung entweichenden Kohlensäuregase zu verlieren. Denn so wie das Wasser in Berührung mit atmosphärischer Luft kommt, treibt diese, indem sie sich mit dem Wasser verbindet, eine äufserst bedeutende Menge

Kohlensäure aus. Wenn man daher auf die gewöhnliche Weise das Mineralwasser in die Flasche zur Bestimmung des Volums bringt (S. 610.), so hat man einen beträchtlichen Verlust an Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure wird daher am zweckmäfsigsten an der Quelle selbst vorgenommen. Die Bestimmung des Volums des Wassers zu diesem Versuche kann, nach Liebig, auf folgende Weise geschehen:

Man bringt in eine Flasche mit etwas weitem Halse ein bekanntes Volum einer Mischung von Chlorbaryumauflösung und Ammoniak, und befestigt in die Oeffnung einen Korkstöpsel, welcher mit zwei Löchern durchbohrt ist. In beide Oeffnungen befestigt man offene Glasröhren von gleichem Durchmesser, von denen die eine einen halben Zoll, die andere vier Zoll oberhalb des Korkes hervorsteht. Es ist zweckmäfsig, wenn die Glasröhren innerhalb der Flasche länger sind als der Kork; die eine, und zwar die kürzere, geht, von dem Korke an gerechnet, zwei Zoll, die andere ein Zoll in die Flasche hinein. Wenn diese Vorrichtung unter den Spiegel des Wassers getaucht wird, so fliefst durch die kürzere äufsere Röhre das Wasser ein, und durch die längere entweicht die atmosphärische Luft.

Es ist klar, dafs das Einfliefsen des Wassers aufhört, sobald die Oberfläche des Wassers in der Flasche die Oeffnung der innern kürzeren Glasröhre erreicht und sperrt. Je nach der Tiefe, in welche man die Flasche eingetaucht hat, steigt jetzt in dem längeren äufseren Schenkel die Flüssigkeit, und beim Herausziehen der Flasche aus dem Wasser tritt eine Portion Wasser aus der kürzeren Röhre heraus, indem sich die Wassersäulen in beiden Röhren in's Gleichgewicht stellen. Dies kann mit Leichtigkeit vermieden werden, da man das Steigen des Wassers in der längeren Röhre stets sehr deutlich beobachten kann.

Das Volumen des Wassers erhält man leicht, wenn

man von aufsen an dem Halse der gefüllten Flasche vermittelst eines Feilstrichs die Höhe der Flüssigkeit bemerkt, und die Flasche bis zu diesem Punkte ausmifst. Von dem erhaltenen Volum zieht man das der mit Ammoniak versetzten Chlorbaryumauflösung ab, welches vorher in die Flasche gebracht worden ist.

Anstatt des eben beschriebenen Verfahrens kann man auch das folgende anwenden: Man nimmt einen Stechheber von Glas, oder eine weite, etwa ein Pfund Flüssigkeit fassende Glaskugel, Cylinder u. s. w. mit zwei gegenüberstehenden Oeffnungen, an welche Glasröhren angeschmolzen sind, von denen die eine etwa 2 Zoll lang und $\frac{1}{4}$ Zoll weit, die andere 6 bis 8 Zoll lang und etwas enger ist. Man taucht diese Vorrichtung in die Mineralquelle hinein, die eine Oeffnung nach unten, die andere nach oben senkrecht gerichtet. Sobald die obere Oeffnung unterhalb des Spiegels des Wassers gekommen ist, schliefst man diese Oeffnung mit dem Daumen, und die andere Oeffnung, wenn man einen Stechheber genommen hat, der dazu sehr bequem ist, mit einem Korke, durch welchen eine enge offene Glasröhre gesteckt ist. Dies mufs geschehen, ohne den Apparat aus dem Wasser herauszunehmen. Wenn dies ausgeführt ist, kann man die Vorrichtung aus dem Wasser ziehen, ohne dafs Wasser heraustritt, selbst wenn die Oeffnung der engen Röhre offen gelassen wird.

Man hat das bestimmte Volum des Mineralwassers mit der mit Ammoniak versetzten Chlorbaryumauflösung zu bringen; zu diesem Zwecke giefst man von dieser Flüssigkeit die zur Zersetzung nothwendige Menge in eine weite Flasche, welche nur so hoch ist, dafs die enge Röhre des mit Mineralwasser gefüllten Stechhebers auf dem Boden derselben einige Linien in die Flüssigkeit hineintaucht. Indem man den Daumen an der oberen Oeffnung des Stechhebers hinwegnimmt, fliefst das Mineralwasser in die Flasche hinein und mischt sich mit der

Chlorbaryumflüssigkeit. Den Heber schwenkt man mit destillirtem Wasser aus, zu welchem man einige Tropfen Ammoniak gesetzt hat, und fügt diese Flüssigkeit zu dem in der Flasche befindlichen Wasser. Das Volumen des Wassers erhält man durch Ausmessen des Hebers.

Man kann, wie sich von selbst versteht, diese Operation mehrmals wiederholen, und in der Flasche mithin ein dreifaches, vierfaches Volumen mit Chlorbaryumauflösung zusammenbringen.

Die Flasche, worin die Mischung des Mineralwassers mit Chlorbaryumauflösung enthalten ist, wird verschlossen, bis der Niederschlag sich gesenkt hat, und dann verfahren, wie oben angeführt worden ist.

Analyse der Mineralwasser, welche geringe Mengen kohlensaurer Alkalien, und die Erdarten weniger als kohlensaure, sondern gröfstentheils als leichtauflösliche Salze enthalten (Salinische Mineralwasser). — Diese enthalten weniger freie Kohlensäure oder andere flüchtige Bestandtheile, deren Menge auszumitteln von Wichtigkeit ist. Man bedient sich zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Wassers, und um bestimmte Mengen davon schnell mit Genauigkeit abmessen zu können, derselben Flaschen, von denen oben, S. 610., die Rede war.

Der Gang der Analyse kann auch bei der Analyse dieser Mineralwasser dem oben beschriebenen ähnlich sein. Häufig aber pflegt man, vermittelst Alkohols, die leicht auflöslichen Salze von den schwer auflöslichen und im Alkohol unauflöslichen zu trennen; eine Methode, die aus später anzuführenden Gründen nicht zu empfehlen ist.

Will man die Menge der festen Bestandtheile im Ganzen bestimmen, so dampft man mit derselben Vorsicht, wie es oben, S. 610., angegeben worden ist, eine bestimmte Menge des Mineralwassers bis zur Trocknifs ab.

Hierbei wird, wenn Chlormagnesium im Wasser enthalten ist, dasselbe unter Entwickelung von Chlorwasser-

stoffsäure theilweise zersetzt. Wenn man die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile bestimmen will, wird in diesem Falle der trockene Rückstand beim Zutritte der Luft bis zur dunklen Rothglühhitze erhitzt, bis dafs der Extractivstoff des Wassers zerstört worden ist, was indessen sehr schwer, wenn die Menge desselben bedeutend ist. Da gewöhnlich die ganze Menge der Talkerde im Mineralwasser als Chlormagnesium enthalten ist, so berechnet man, wie vielem Chlormagnesium die im unlöslichen Rückstand gebliebene Talkerde entspricht, und vermehrt danach das Gewicht der feuerbeständigen Bestandtheile. — Hierbei wird aber jeder Fehler bei der Bestimmung der Talkerde auf das Chlor übergetragen, und es ist nicht möglich, mit sehr grofser Genauigkeit die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile im Wasser zu finden, zumal da die durch Erhitzung des Chlormagnesiums abgeschiedene Talkerde nicht reine Talkerde ist, sondern Chlor enthalten kann.

Wenn Thonerdesalze im Mineralwasser enthalten sind, so verlieren auch diese einen Theil ihrer Säure und werden im Wasser unlöslich.

Man findet indessen die Menge der festen Bestandtheile, nach Mohr, auf die Weise genau, dafs man während des Abdampfens des Wassers eine gewogene Menge von geschmolzenem kohlensauren Natron zum Wasser hinzufügt. Indem sich dasselbe auflöst, fällt es die Kalkerde und Talkerde im kohlensauren Zustande; das Wasser erhält dadurch die Zusammensetzung eines alkalischen Mineralwassers, und kann nach derselben Methode wie dieses analysirt werden. Die Menge des hinzugesetzten kohlensauren Natrons mufs hinreichend sein, um das Chlormagnesium und Chlorcalcium vollständig zu zersetzen. Die eingetrocknete und geglühte Masse giebt, nach Abzug des hinzugesetzten kohlensauren Natrons, die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile des Wassers. Es mufs hierbei berücksichtigt werden, dafs beim Glühen

der trockenen Masse die entstandene kohlensaure Talkerde durch's Glühen alle Kohlensäure verloren hat. Enthalten die salinischen Wasser kohlensaure Erden und Eisenoxydul aufgelöst, so darf der Zusatz des kohlensauren Natrons erst nach Abscheidung derselben statt finden, wenn man sie allein bestimmen will. Beabsichtigt man dieses hierbei nicht, so dampft man nach dem Zusatze des kohlensauren Natrons sogleich alles zur Trocknifs.

Statt dieser Methode kann man auch, nach Liebig, um die Menge der festen Bestandtheile zu bestimmen, zum Wasser etwas Chlorwasserstoff-Ammoniak setzen; man dampft darauf vorsichtig bis zur Trocknifs ab, und erhitzt die trockene Masse bis zum Glühen und Schmelzen. Die geschmolzene Masse wird gewogen. Der Zusatz von Chlorwasserstoff-Ammoniak verhindert die Zersetzung des Chlormagnesiums beim Abdampfen und Glühen. Enthält das salinische Mineralwasser gar keine kohlensaure Salze, so giebt das Gewicht der geglühten Masse die richtige Menge der festen Bestandtheile im Wasser an. Ist dies indessen der Fall, so sind die kohlensauren Salze in Chlormetalle verwandelt worden, und man erfährt durch dieses Verfahren die Menge der Chlormetalle, wenn man nach Abdampfen des Wassers beinahe zur Trocknifs die unlöslichen kohlensauren Erden abfiltrirt, darauf die Auflösung auf die angeführte Art mit Chlorwasserstoff-Ammoniak versetzt und abgedampft, und die trockene Masse geglüht hat. Von dem Gewichte derselben mufs man das der schwefelsauren Salze abziehen, das man erhält, wenn man aus der Menge der gefundenen Schwefelsäure das des schwefelsauren Natrons und der schwefelsauren Kalkerde berechnet, wenn letztere zugegen war.

Bei solchen salinischen Mineralwassern, welche nicht sehr reich an Chlormetallen sind, kann man nun die Analyse gerade so fortsetzen, wie dies bei den alkalischen

Wassern angegeben ist. Bisweilen enthalten dieselben aber so viele Chlormetalle, dafs die Bestimmung des Chlors mit einer besondern Menge des Wassers vorgenommen werden mufs, weil man durch die Quantität des Wassers, welche nothwendig ist, um die in kleiner Menge vorkommenden Substanzen zu bestimmen, einen zu grofsen Niederschlag von Chlorsilber bei der Bestimmung des Chlors erhalten würde.

Die Methode, deren man sich bedienen kann, um in den feuerbeständigen Bestandtheilen des salinischen Wassers durch Alkohol die leichtauflöslichen Salze von den schwerauflöslichen und im Alkohol unauflöslichen zu trennen, ist nicht zu empfehlen, und nur in den wenigen Fällen anwendbar, wenn die Menge von Chlormagnesium sehr unbedeutend im Wasser ist. Sie ist kürzlich folgende:

a) Der Rückstand des Mineralwassers (das ohne Zusatz von kohlensaurem Natron und von Chlorwasserstoff-Ammoniak abgedampft worden ist) wird mit ungefähr der sechsfachen Menge Alkohol von 0,833 spec. Gewicht längere Zeit digerirt. Man befördert die Einwirkung desselben auf die Salzmasse, wenn man letztere vorher mit gehöriger Vorsicht fein gerieben hat. Das Gefäfs wird dabei mit einer Glasplatte bedeckt, um so viel wie möglich die Verdampfung des Weingeistes zu verhindern.

Die alkoholische Auflösung wird darauf durch ein gewogenes Filtrum filtrirt. Man spült mit Alkohol von der Schale alles Unaufgelöste auf das Filtrum, und sucht das, was sich fest an die Wände derselben angesetzt hat, so gut es sich thun läfst, vermittelst der Fahne einer Feder, oder auch durch Reiben mit dem Finger, wegzubringen. Das Unaufgelöste wird mit heifsem Alkohol ausgewaschen, bis sich nichts mehr darin auflöst.

Der Alkohol löst vorzüglich die Chlorverbindungen des Mineralwassers auf, namentlich Chlorcalcium, Chlormagnesium, wenn letzteres durch zu starkes Erhitzen nicht

darin unlöslich geworden ist; ferner auch Chlorkalium und Chlornatrium. Unaufgelöst vom Alkohol bleiben die schwefelsauren und auch die kohlensauren Salze der Alkalien und der Erdarten.

Da Chlorkalium und Chlornatrium weit schwerer im Alkohol, besonders wenn derselbe sehr stark ist, aufgelöst werden, als Chlorcalcium und Chlormagnesium, so pflegt man auch wohl den feuerbeständigen Rückstand des Mineralwassers zuerst mit absolutem Alkohol zu behandeln, in der Absicht, um blofs Chlorcalcium und Chlormagnesium aufzulösen, und Chlornatrium und Chlorkalium unaufgelöst zurückzulassen, welche darauf durch Behandlung mit Alkohol von 0,833 spec. Gewicht aufgelöst werden. Hierbei kann man es indessen nicht vermeiden, dafs nicht Chlornatrium auch gemeinschaftlich mit dem Chlorcalcium und dem Chlormagnesium aufgelöst werde.

War der Rückstand des Mineralwassers nicht geglüht, sondern war letzteres vorsichtig bei gelinder Hitze bis nahe zur Trocknifs abgedampft worden, so wird durch den Alkohol auch ein grofser Theil der im Mineralwasser enthaltenen organischen Substanz aufgelöst.

b) Die alkoholische Auflösung der Salze wird vorsichtig verdampft, und man kann den Rückstand, wenn nicht Chlormagnesium vorhanden ist, seiner Quantität nach bestimmen. Man behandelt ihn darauf mit Wasser. Er löst sich ganz darin auf, wenn das im Alkohol aufgelöste Chlormagnesium nicht wiederum durch zu starkes Eintrocknen zum Theil zersetzt worden ist. Es bleiben auch oft Antheile einer organischen Materie, harziger Natur, zurück, wenn diese nicht, nach dem Abdampfen des Mineralwassers, beim Glühen des feuerbeständigen Rückstandes verbrannt worden sind.

Die Auflösung wird mit etwas Salpetersäure sauer gemacht und mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, um alles Chlor als Chlorsilber zu fällen. Sollte im Mineralwasser eine Brom- oder Jodver-

bindung enthalten gewesen sein, so enthält das Chlorsilber Brom- oder Jodsilber, das von ersterem getrennt werden kann.

Der Ueberschufs des hinzugesetzten Silberoxyds wird darauf vermittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelsilber gefällt. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wird durch längeres Erhitzen vom aufgelösten Schwefelwasserstoffgas befreit, darauf mit Ammoniak gesättigt, und vermittelst einer Auflösung von oxalsaurem Ammoniak die Kalkerde gefällt und bestimmt.

Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit wird bis zur Trocknifs abgedampft, und der trockene Rückstand in einem Platintiegel so lange geglüht, bis die salpetersauren Salze vollständig zerstört worden sind. Es ist nothwendig, nach dem Glühen ein Stückchen kohlensaures Ammoniak in den Tiegel zu legen und dann wiederum stark zu glühen (S. 40.). Der Rückstand besteht aus Talkerde, so wie aus kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali, wenn Kali im Mineralwasser vorhanden ist.

Der gewogene geglühte Rückstand wird mit Wasser behandelt, welches die kohlensauren Alkalien auflöst und die Talkerde ungelöst zurückläfst. Man bestimmt die Menge derselben, und darauf die der Alkalien, welche, wenn beide zugegen sind, nach der Methode getrennt werden, welche S. 7. angegeben ist.

c) Das, was vom feuerbeständigen Rückstande des Mineralwassers in *a*) vom Alkohol nicht aufgelöst wurde, wird mit warmem Wasser behandelt, so lange dasselbe etwas auflöst. Es werden vom Wasser besonders schwefelsaure Salze aufgelöst, als: schwefelsaures Natron, und oft auch schwefelsaures Kali, schwefelsaure Talkerde und schwefelsaure Kalkerde. Wenn von letzterer eine bedeutende Menge vorhanden ist, so wird eine grofse Menge Wasser zur Auflösung erfordert.

Die Auflösung wird durch so viel Essigsäure sauer

gemacht, dafs dadurch bei der Uebersättigung mit Ammoniak keine Fällung von Talkerde entsteht. Zu der etwas überschüssiges Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit wird eine Auflösung von oxalsaurem Ammoniak hinzugefügt, um die Kalkerde zu fällen.

Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit wird durch Essigsäure sauer gemacht, und aus derselben vermittelst einer Auflösung von essigsaurer Baryterde die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt, deren Menge bestimmt wird.

Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Auflösung wird bis zur Trocknifs abgedampft, und der trokkene Rückstand so lange geglüht, bis die darin enthaltene Essigsäure zerstört worden ist. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, welches die kohlensauren Alkalien auflöst, und Talkerde, so wie kohlensaure Baryterde, unaufgelöst zurückläfst. Die Auflösung der Alkalien wird bis zur Trocknifs abgedampft, um die Menge derselben zu bestimmen. Man trennt die Alkalien darauf nach der Methode, welche S. 7. angegeben ist.

Das, was das Wasser nicht aufgelöst hat, wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; man trennt die unaufgelöste schwefelsaure Baryterde, welche man fortwirft, von der Auflösung der schwefelsauren Talkerde, welche bis zur Trocknifs abgedampft und deren Menge bestimmt wird.

d) Der Rückstand, der weder vom Alkohol, noch vom Wasser gelöst wird, wird mit Salpetersäure behandelt, wobei gewöhnlich Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Man dampft das Ganze in einer Platinschale bis zur Trocknifs ab, befeuchtet die trockene Masse mit Salpetersäure, und behandelt sie nach einiger Zeit mit Wasser, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Die von der Kieselsäure abfiltrirte salpetersaure Auflösung kann enthalten: Talkerde, Kalkerde, manchmal auch Strontianerde, welche als kohlensaure Salze im Rückstande enthalten

waren. Wenn in dem Mineralwasser viel Chlormagnesium enthalten ist, und der Rückstand sehr stark erhitzt wurde, so kann der Talkerdegehalt in der salpetersauren Auflösung oft bedeutend sein; sie enthält dann auch noch Chlorwasserstoffsäure. In einigen Fällen enthält die salpetersaure Auflösung auch Phosphorsäure, Fluorcalcium, Thonerde, theils wenn diese an Phosphorsäure gebunden ist, theils auch, wenn die Thonerdesalze des Mineralwassers im trockenen Rückstande zu stark erhitzt worden sind, Eisenoxyd, Manganoxyd. Man untersucht diese Auflösung, wie die salpetersaure Auflösung des unlöslichen Rückstandes des kohlensäurehaltigen Mineralwassers, auf die Weise, wie es oben, S. 617., in *f*) angegeben ist.

Diese Behandlung der salinischen Mineralwasser durch Alkohol bietet grofse Schwierigkeiten dar, und giebt dessen ungeachtet keine genaue Resultate. Besser ist es, den feuerbeständigen Rückstand blofs durch Wasser in lösliche und unlösliche Bestandtheile zu trennen, wozu freilich eine bedeutende Menge von Wasser erforderlich wäre, wenn die Menge der schwefelsauren Kalkerde im Wasser bedeutend ist. In der wäfsrigen Auflösung bestimmt man dann die Mengen von Chlor, Schwefelsäure und die der Basen auf die Weise, wie es oben, S. 613., gezeigt worden ist. Ist die Menge der schwefelsauren Kalkerde bedeutend, so unterläfst man am besten auch das Abdampfen, und bestimmt die Bestandtheile unmittelbar in der Auflösung.

Bei der Auflösung der Bestandtheile eines salinischen Wassers, einer Salzsoole, oder des Meerwassers, führt man häufig dieselben auf, wie man sie bei der Analyse, wenn sie auf die angeführte Art ausgeführt worden ist, erhalten hat, und dies ist der Grund, dafs bei den verschiedenen Analysen eines und desselben Wassers die Bestandtheile sehr verschieden angegeben werden. So führt man oft, nach Murray, im Meerwasser schwefelsaures Natron mit Chlormagnesium und Chlorcalcium zu-

sammen vorkommend an, obgleich nach aller Wahrscheinlichkeit diese Salze sich selbst in verdünnten Auflösungen gegenseitig zersetzen müssen. Man kann zwar unmöglich mit Gewifsheit die Art beurtheilen, wie die Bestandtheile zweier Salze, wenn dieselben im Wasser aufgelöst werden, und dabei keinen schwer- oder unlöslichen Niederschlag hervorbringen, verbunden sind; nehmen wir aber an, dafs in den Salzauflösungen die Salze als einfache Salze und nicht als Doppelsalze oder andere Verbindungen enthalten sind, so ist es am wahrscheinlichsten, dafs in den allermeisten Fällen die Salze so neben einander in einer Auflösung existiren, wie sie durch Abdampfung des Wassers bei der gewöhnlichen oder bei möglichst wenig erhöhter Temperatur durch Krystallisation sich ausscheiden. Das Salz, welches am wenigsten löslich ist, scheidet sich dann am ersten aus. Die Gründe, welche Murray zur Unterstützung seiner Hypothesen anführt (*Annales de Chimie et de Physique*, *T. XCVI. pag.* 217.), sind nicht haltbar. — Aus den salinischen Wassern scheidet sich durch allmählige Verdampfung im Sommer zuerst schwefelsaure Kalkerde, dann Chlornatrium, endlich schwefelsaure Talkerde, theils mehr oder minder rein, theils mit Chlornatrium gemengt, und Chlormagnesium, als das auflöslichste der Salze, bleibt in der Mutterlauge. Es erzeugt sich durch freiwillige Abdampfung nur dann schwefelsaures Natron, wenn Schwefelsäure und Natron im Ueberschusse gegen Talkerde und Chlor vorhanden sind. — Dafs aus dem Meerwasser durch Abdampfen bei gewöhnlicher Temperatur mehr schwefelsaure Kalkerde erhalten werden kann, als man bis jetzt annahm, hat v. Bonsdorf gezeigt (Poggendorff's Annalen, Bd. XL. S. 135.).

Bei den verschiedenen Temperaturen ändern sich freilich die Verbindungen in den Salzauflösungen zum Theil auf merkwürdige Weise, aber immer doch fast nur aus dem Grunde, weil bei verschiedenen Temperaturen die

Salze nicht gleichförmig auflöslich sind. Die sonderbarsten Paradoxien in dieser Hinsicht zeigt nun in der That eine Mischung von Chlornatrium und schwefelsaurer Talkerde. Wenn beide in einer hinreichenden Menge Wasser aufgelöst sind, und durch die gewöhnliche Temperatur, wenigstens im Sommer, Wasser aus der Auflösung verdunstet, so scheidet sich schwefelsaure Talkerde und Kochsalz aus, und zwar, wenn viel Chlornatrium mit wenig schwefelsaurer Talkerde verbunden ist, zuerst ein Theil Chlornatrium, dann schwefelsaure Talkerde, während noch Chlornatrium aufgelöst bleibt, weil bei der Sommerwärme schwefelsaure Talkerde nur unbedeutend schwerlöslicher ist als Chlornatrium. Wird die Temperatur bis zum Nullpunkt erniedrigt, oder über 50° C. erhöht, so scheidet sich in beiden Fällen schwefelsaures Natron aus, und es bildet sich Chlormagnesium, weil bei der Frostkälte das schwefelsaure Natron von den vier Salzen, die möglicher Weise in der Auflösung enthalten sein können (Chlornatrium, schwefelsaure Talkerde, schwefelsaures Natron und Chlormagnesium), das schwefelsaure Natron das schwerlöslichste ist, und bei einer Temperatur über 50° C. sich dasselbe als wasserfreies Salz absondert. Man hat also Recht, bei der gewöhnlichen Temperatur schwefelsaure Talkerde und Chlornatrium als neben einander existirend anzunehmen.

Bei der Untersuchung des Meerwassers, der salinischen Wasser, der Salzsoolen u. s. w., nach der früher allgemein gebräuchlichen Methode, das Wasser abzudampfen und den Rückstand mit Alkohol zu behandeln, haben einige Chemiker schwefelsaures Natron im Meerwasser aus dem Grunde angegeben, weil sie dasselbe unter den im Alkohol unauflöslichen schwefelsauren Salzen fanden, während die meisten dasselbe nicht daraus scheiden konnten. Lavoisier bei seiner Analyse des Meerwassers von Dieppe, so wie Lichtenberg bei der des Ostseewassers, geben schwefelsaures Natron, Chlormagnesium, schwe-

schwefelsaure Talkerde und Chlornatrium gemeinschaftlich an, weil sie diese Salze unmittelbar erhielten, während Vogel in verschiedenen Meerwassern, so wie Link und Pfaff im Ostseewasser, bei einem ähnlichen Gange der Analyse, kein schwefelsaures Natron auffinden konnten.

Den Grund dieser Abweichungen findet v. Grotthufs darin, dafs schwefelsaure Talkerde und Chlornatrium, mit Alkohol gekocht, sich nach und nach in Chlormagnesium und in schwefelsaures Natron zersetzen. Diese Zersetzung findet allerdings statt; sie ist indessen gering und erfordert ein stärkeres und anhaltendes Sieden mit Alkohol, was wohl kaum bei den Analysen statt fand. Der Hauptgrund des Auffindens des schwefelsauren Natrons im Meerwasser mag wohl unstreitig der sein, dafs beim Abdampfen desselben eine starke, vielleicht bis zum Sieden gehende Hitze angewandt wurde. Aus demselben Grunde enthält auch der sogenannte Pfannenstein der Salzsoolen, der sich beim Sieden derselben absetzt, vorzüglich schwefelsaures Natron. Die Chemiker, welche bei einer Temperatur, die 50° nicht übersteigt, Meerwasser abdampften, konnten kein schwefelsaures Natron erhalten.

Hat man bei der qualitativen Untersuchung eines Mineralwassers, oder vielmehr eines Brunnenwassers, Salpetersäure in demselben gefunden, so ist die quantitative Bestimmung derselben schwer. Hat man den abgedampften Rückstand des Wassers mit Alkohol behandelt, so sind gewöhnlich die salpetersauren Salze des Wassers von demselben aufgelöst worden; enthält indessen dasselbe Kali, so ist salpetersaures Kali in dem vom Alkohol nicht gelösten Rückstand enthalten.

Wenn man in den Salzen des Wassers die Basen, so wie den Gehalt an Schwefelsäure und an Chlor bestimmt und berechnet hat, wie viel diese an Basen aufnehmen, um neutrale Salze zu bilden, so kann man die

Menge der Salpetersäure auf die Weise finden, dafs man annimmt, der Ueberschufs der Basen sei an Salpetersäure gebunden. Will man die Mengen derselben unmittelbar bestimmen, so mufs man aus einer Auflösung der Salze den Chlorgehalt durch eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd fällen, nach Abscheidung des Chlorsilbers die Flüssigkeit behutsam abdampfen, und die concentrirte Auflösung mit Schwefelsäure auf die Weise behandeln, wie es S. 586. angegeben ist.

Analyse der schwefelhaltigen Mineralwasser. — Bei der Analyse der Mineralwasser, welche freies Schwefelwasserstoffgas oder ein auflösliches Schwefelmetall enthalten, welches mit Schwefelwasserstoffgas ein wasserstoffschwefliges Schwefelsalz bildet (Hepatische Mineralwasser), bestimmt man zuerst die Menge des Schwefels, die sowohl im Schwefelwasserstoff, als auch im Schwefelmetall enthalten ist. Dies geschieht dadurch, dafs man zu einer bestimmten Menge des Mineralwassers eine Auflösung eines Metalloxyds setzt, welches ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Man wählt dazu entweder eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, von essigsaurem Bleioxyd, oder von schwefelsaurem Kupferoxyd.

Bestimmt man die Menge des Schwefels im Mineralwasser durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so mufs zu letzterer ein Ueberschufs von Ammoniak gesetzt werden, welches verhindert, dafs mit dem Schwefelsilber nicht auch Chlorsilber niederfalle, sondern, bei Anwesenheit von Jodverbindungen, nur Jodsilber, wenn durch das Ammoniak selbst nicht ein Niederschlag im Mineralwasser entsteht. Ist dies der Fall, so kann man vor dem Zusatze von salpetersaurer Silberoxydauflösung zum Mineralwasser Ammoniak setzen, den entstandenen Niederschlag abfiltriren, und dann vermittelst Silberoxyds Schwefelsilber fällen. Nachdem sich dasselbe gut abgesetzt hat, kann es auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und seiner Menge nach bestimmt wer-

den, woraus man die des Schwefels im Mineralwasser berechnet.

Wendet man zur Bestimmung des Schwefels eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd an, zu welcher man freie Essigsäure gesetzt hat, so wird neben dem Schwefelblei auch schwefelsaures Bleioxyd und auch vielleicht Chlorblei gefällt. — Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd angewandt, so wird zwar aufser Schwefelkupfer nichts gefällt, wenn man die Kupferoxydauflösung mit einer freien Säure versetzt hat; da aber das Schwefelkupfer beim Filtriren sich leicht etwas oxydirt, so kann man die Menge desselben nicht so genau bestimmen, wie die des Schwefelsilbers, weshalb wohl die salpetersaure Silberoxydauflösung zur Bestimmung des Schwefels im Mineralwasser den Vorzug verdient. Man kann indessen besser noch statt dieser oder einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd sich einer Auflösung von Kupferchlorid bedienen. Das dadurch erhaltene Schwefelkupfer wird durch rauchende Salpetersäure vollständig oxydirt, und in der Auflösung die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes bestimmt.

Wenn man in einem bestimmten Theile des Mineralwassers auf diese Weise die Schwefelmenge bestimmt hat, so bestimmt man in einem anderen Theile desselben die feuerbeständigen Bestandtheile, und untersucht diese nach den oben beschriebenen Methoden. Während des Eindampfens zersetzt sich das im Mineralwasser enthaltene auflösliche Schwefelmetall, worauf Rücksicht genommen werden mufs.

Die Mineralwasser, welche kohlensaure Alkalien enthalten, enthalten kein freies Schwefelwasserstoffgas, sondern ein auflösliches Schwefelmetall. Enthalten aber die Mineralwasser zweifach kohlensaure Alkalien, freie Kohlensäure und ein auflösliches Schwefelmetall, so wird aus ihnen, durch Erhitzung in einer Retorte, neben Kohlensäuregas auch Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Mit den Mineralquellen, welche viel freie Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas enthalten, strömt gewöhnlich ein Gas hervor, dessen Menge oft so bedeutend ist, dafs das Wasser fortwährend zu kochen scheint. Man untersucht dasselbe auf die Weise, dafs man an der Quelle dasselbe in einer graduirten Glasröhre auffängt. Man füllt diese zuerst mit dem Wasser der Quelle und taucht die Mündung der Glasröhre unter die Oberfläche des Wassers, fängt die entweichenden Gasblasen darin auf, verschliefst, nachdem die Glasröhre sich mit dem Gase gefüllt hat, dieselbe mit dem Finger, und öffnet sie unter Quecksilber. Man läfst darauf das Schwefelwasserstoffgas und das Kohlensäuregas durch Kalihydrat absorbiren, und untersucht dann den nicht absorbirten Gasrückstand, welcher viel Stickstoffgas enthält.

Ist in diesem Gasgemenge der Gehalt an Schwefelwasserstoffgas so aufserordentlich gering, dafs das Volum desselben durch Absorption nicht mit Genauigkeit sicher bestimmt werden kann, so füllt man eine grofse Flasche, deren Inhalt man kennt, auf die beschriebene Weise mit dem Gasgemenge an, verschliefst dann die Mündung der Flasche mit dem Finger, oder mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel, und öffnet dieselbe unter einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher Essigsäure gesetzt worden ist. Nach einiger Zeit, wenn eine Abkühlung des Gases statt gefunden hat, welches, da es gewöhnlich aus warmen Quellen entwickelt wird, eine höhere Temperatur hat, tritt so viel von der Metalloxydauflösung in die Flasche, als zur Absorption der geringen Menge des Schwefelwasserstoffgases nothwendig ist. Man verschliefst darauf die Mündung der Flasche, schüttelt dieselbe mit der Auflösung, und bestimmt dann die Menge des gebildeten Schwefelsilbers oder des Schwefelbleies, aus welchem man das Volum des Schwefelwasserstoffgases berechnet.

In einigen Mineralwassern, welche ein alkalisches

auflösliches Schwefelmetall enthalten, findet sich oft auch ein unterschweflichtsaures Salz, welches durch allmählige Oxydation des Schwefelmetalles entstanden ist. Hat man in diesen Wassern durch eine Silberoxydauflösung den Schwefelgehalt bestimmt, so ist dabei auch das unterschweflichtsaure Salz zersetzt worden, indem sich Schwefelsilber und schwefelsaures Salz gebildet hat. Man kann in diesem Falle den Schwefelgehalt des Mineralwassers durch eine Zinkoxydauflösung als Schwefelzink bestimmen, und darauf den Gehalt an unterschweflichter Säure durch eine Silberoxydauflösung (S. 391.).

Wie einige seltene Bestandtheile in Mineralwassern aufgefunden werden, ist im ersten Theile dieses Werkes angeführt worden. Die quantitative Bestimmung derselben geschieht nach Methoden, die in diesem Theile des Werkes abgehandelt worden sind.

Bestimmung des organischen Bestandtheils der Mineralwasser. — Dieser besteht in vielen Fällen, nach Berzelius, aus Quellsäure und Quellsatzsäure, welche theils, mit Alkalien verbunden, als Salze im Wasser aufgelöst, theils mit Eisenoxyd gemengt in dem Absatze einiger Mineralwasser sich finden. Aus dem Mineralwasser scheidet man jene Säuren auf folgende Weise: Man setzt zu demselben Essigsäure, so dafs es deutlich sauer wird, und darauf eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, so lange, als diese noch eine braune Fällung hervorbringt. Hierdurch wird quellsatzsaures Kupferoxyd gefällt, während das quellsaure Kupferoxyd in der freien Essigsäure aufgelöst bleibt. Ersteres wird nur mit wenig Wasser ausgewaschen, weil dasselbe etwas davon aufzulösen im Stande ist, wenn es damit gewaschen wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt, bis dafs die Essigsäure vollständig gesättigt ist. Ein sehr geringer Ueberschufs von kohlensaurem Ammoniak schadet nicht; es wird quellsaures und essigsaures Kupferoxyd gefällt.

Wenn man die Mengung gelinde bis zu + 50° erwärmt, so fällt sich das quellsaure Kupferoxyd besser; es ist dazu auch ein Ueberschufs von essigsaurem Kupferoxyd nöthig. So lange die abfiltrirte Flüssigkeit grünlich und nicht rein blau ist, so enthält sie noch quellsaures Kupferoxyd aufgelöst, dessen Fällung durch einen vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und Erwärmung der Flüssigkeit bewirkt werden kann. Das quellsaure Kupferoxyd wird gut ausgewaschen, mit sehr wenig Wasser zerrührt und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Gewöhnlich scheidet sich hierbei das Schwefelkupfer nicht schwarz, sondern leberbraun aus, und wenn man sogleich filtriren will, so geht die Flüssigkeit leberbraun durch's Filtrum. Läfst man aber das Ganze 24 Stunden in einer verkorkten Flasche stehen, so kann das Schwefelkupfer abfiltrirt werden; aber je mehr Wasser man angewandt hat, um so schwerer scheidet sich das Schwefelmetall aus der Flüssigkeit. Es enthält noch eine kleine Menge von Quellsatzsäure, welche mit kohlensaurem Alkali ausgezogen werden kann. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedunstet, worauf die Quellsäure übrig bleibt, deren Gewicht man bestimmen kann.

Das quellsatzsaure Kupferoxyd wird auf dieselbe Weise mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Das Schwefelkupfer läfst sich in diesem Falle fast noch schwieriger aus der Flüssigkeit scheiden.

Aus dem eisenoxydhaltigen Absatz einiger Mineralwasser, welcher sich bei der Berührung mit der Luft bildet, trennt man die Quellsäure und Quellsatzsäure, indem man denselben so lange mit einer Auflösung von Kali kocht, bis dafs er seinen Zusammenhang verloren und das Ansehen von gefälltem Eisenoxyd erhalten hat, wozu ein Kochen von mehreren Stunden erfordert wird. Wenn man den Absatz blofs mit der Kaliauflösung digerirt, so ist die Zersetzung lange nicht vollständig. Indessen auch

nach langem Kochen kann das Eisenoxyd nicht ganz vollkommen von den beiden Säuren getrennt werden. Aus der filtrirten alkalischen Auflösung scheidet man, nachdem man sie durch Essigsäure sauer gemacht hat, die Säuren auf die so eben angeführte Art.

Bestimmung des Wasserstoffs in gasförmigen Verbindungen. — Wenn Wasserstoff als Gas mit anderen Gasarten gemengt ist, so bestimmt man das Volum, und somit auch die Quantität desselben durch die Raumverminderung, welche statt findet, wenn das Gasgemenge mit einer bestimmten Menge Sauerstoffgas gemengt und entzündet wird. Aus der Raumverminderung ergiebt sich, wenn Sauerstoffgas zurückbleibt, das Volum des Wasserstoffgases; es beträgt zwei Drittel vom Volum des verschwundenen Gases. Das verschwundene Gas ist in tropfbar-flüssiges Wasser verwandelt worden.

Zu diesem Versuche bedient man sich eines Instruments, das wesentlich aus einer Glasröhre von sehr starkem Glase besteht, welches sehr gut abgekühlt sein mufs. Dieselbe kann 1 bis $1\frac{1}{2}$ Fufs lang sein; sie ist an einem Ende geschlossen, am anderen indessen offen. Der Durchmesser derselben braucht nur 4 bis 5 Linien zu betragen. Nahe dem zugeschmolzenen Ende gehen zwei Drähte von Platin durch das Glas. Sie sind vollkommen luftdicht eingekittet, oder bei dünneren Glasröhren eingeschmolzen, und stehen innerhalb der Röhre sich einander in einer Entfernung von einer oder von einigen Linien gegenüber, dürfen sich aber nicht berühren. Aufserhalb der Röhre können beide Drähte abgerundet sein. Der Raum innerhalb der Röhre ist in gleiche Theile getheilt. Bei den Versuchen, um blofs das relative Verhältnifs von gemengten Gasarten zu finden, können die Theile willkührlich sein; in andern Fällen, vorzüglich wenn man aus dem Volumen des gemessenen Gases das Gewicht desselben berechnen will, bedient man sich als Maafseinheit gewöhnlich eines Cubikcentimeters.

Um das Gasgemenge zu untersuchen, füllt man die Röhre mit Quecksilber, und sucht dabei sorgfältig zu vermeiden, dafs nicht kleine Blasen von atmosphärischer Luft an den Wänden der Röhre zurückbleiben. Man bewirkt dies, wenn man die Glasröhre zuerst nicht ganz voll mit Quecksilber füllt, und sie damit hin und her bewegt; zuletzt streicht man noch mit der Fahne einer Feder längs der Wände der Röhre. Wenn sie darauf mit Quecksilber gefüllt ist, stellt man sie in eine Quecksilberwanne, und läfst eine kleine Menge des Gasgemenges, das untersucht werden soll, hineinsteigen. Man senkt sie dann so tief in das Quecksilber der Wanne, welche zu diesem Ende eine Vertiefung hat, dafs der Stand des Quecksilbers innerhalb und aufserhalb der Röhre gleich ist, und bestimmt genau das Volum des Gasgemenges. Um die Röhre in dem Quecksilber fest zu halten, klemmt man sie zwischen die Backen eines Halters, der an einem Holzstocke höher und tiefer geschraubt werden kann.

Man entzündet darauf das aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas bestehende Gasgemenge durch einen electrischen Funken. Dies geschieht am besten auf die Weise, dafs man eine Metallkette mit einem Ende um den einen der Drähte, welche durch den oberen Theil der Glasröhre gehen, windet, oder an derselben befestigt, zu welchem Ende derselbe mit einer Oese versehen ist, und das andere Ende davon um die äufsere Belegung einer geladenen Leydener Flasche legt. Den Knopf dieser Flasche bringt man dann an das Ende des entgegengesetzten Drahtes, wodurch ein electrischer Funken von einem Drahtende zum andern durch das Gasgemenge springt, und dieses entzündet.

Da ein Gasgemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas sich im Augenblicke der Entzündung aufserordentlich ausdehnt, so mufs das Volum des zu untersuchenden Gasgemenges nur ungefähr ein Drittel von dem Raume der Glasröhre betragen, in welcher die Verbren-

nung geschehen soll. Ist das Volum des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges gröfser, so mufs man befürchten, dafs bei der Entzündung des Gases vermittelst des electrischen Funkens durch die starke Ausdehnung etwas davon aus der Glasröhre entweicht, wodurch natürlich der Versuch ganz ungenau wird. Auch kann durch die Heftigkeit, womit die Verbrennung der Gasarten geschieht, die Glasröhre, wenn diese nicht fest genug zwischen die Backen des Halters geklemmt worden ist, sich auf einen Augenblick aus dem Quecksilber, wenigstens von einer Seite, erheben, wodurch zuerst etwas des Gasgemenges entweichen, dann aber, durch die plötzlich eingetretene Raumverminderung, atmosphärische Luft in die Glasröhre treten kann. Es ist daher nothwendig, die Glasröhre tief, bis auf den Boden der Wanne, in das Quecksilber zu tauchen, oder besser, sie in die Vertiefung der Wanne einzusenken.

Bestand ein Gasgemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, und zwar aus zwei Volumen des ersteren, und mehr als einem Volum vom letzteren, so bleibt nach der Entzündung genau so viel von letzterem Gase zurück, als davon über die Hälfte vom Volum des Wasserstoffgases vorhanden war. Man senkt nach der Verbrennung die Glasröhre so tief in das Quecksilber, dafs der Stand desselben innerhalb und aufserhalb der Röhre gleich ist, und mifst das Volum des rückständigen Sauerstoffgases. Da das verschwundene Gas aus zwei Volumen Wasserstoffgas und einem Volum Sauerstoffgas besteht, so findet man dann leicht das Verhältnifs der gemengten Gasarten. — Betrug z. B. das zu untersuchende Gasgemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas 12 Raumtheile, und sind nach der Verpuffung 3 Raumtheile Sauerstoffgas übrig geblieben, so bestand das Gemenge aus 6 Raumtheilen Wasserstoffgas und 6 vom Sauerstoffgas.

Bestand das Gasgemenge aus zwei Volumen Wasserstoffgas und weniger als einem Volum Sauerstoffgas, so

ist das zurückbleibende Gas Wasserstoffgas. Man mifst das Volum desselben, und berechnet aus der Menge des verschwundenen Gasgemenges die Menge Sauerstoffgas und Wasserstoffgas. — Bestand z. B. das zu untersuchende Gasgemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas aus 12 Raumtheilen, und sind nach der Verpuffung 3 Raumtheile Wasserstoffgas übrig geblieben, so bestand das Gasgemenge aus 9 Raumtheilen Wasserstoffgas und 3 vom Sauerstoffgase.

Weifs man indessen nicht, ob das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas aus Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas besteht, so bestimmt man das Volum desselben und setzt Sauerstoffgas hinzu, doch nicht weniger, als die Hälfte vom Volum des rückständigen Gases beträgt. Hierauf leitet man den electrischen Funken hindurch. Entsteht dadurch keine Raumverminderung des Gases, so besteht das nach der Verbrennung übrig gebliebene Gas aus Sauerstoffgas; entsteht eine Raumverminderung, so ist vorher Wasserstoffgas zurückgeblieben. — Betrug z. B. das zu untersuchende Gasgemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas 12 Raumtheile, und sind nach der Verpuffung 3 Raumtheile Gas übrig geblieben, von denen man nicht weifs, ob sie aus Sauerstoffgas oder Wasserstoffgas bestehen, so setzt man zu diesen $1\frac{1}{2}$ Raumtheile Sauerstoffgas, und leitet den electrischen Funken hindurch. Verschwindet dadurch das Gas gänzlich, so war das nach der ersten Verpuffung übrig gebliebene Gas Wasserstoffgas, und die 12 Raumtheile des untersuchten Gasgemenges bestanden aus 9 Raumtheilen Wasserstoffgas und 3 vom Sauerstoffgase.

Um bei diesen Versuchen das Sauerstoffgas in die Glasröhre hineinzuleiten, verfährt man auf folgende Weise: Man legt etwas chlorsaures Kali in eine kleine, an eine Glasröhre geblasene Glaskugel, und zieht den übrigen Theil der Glasröhre in eine Spitze aus; zugleich biegt man diesen so, dafs das Ganze dadurch zu einer kleinen

Retorte wird. Darauf bringt man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe das chlorsaure Kali zum Schmelzen; und wenn man an der raschen Gasentwickelung sieht, dafs Sauerstoffgas frei wird, schmilzt man die Spitze der Glasröhre zu, und läfst die kleine Retorte erkalten. Will man nun etwas reines Sauerstoffgas zu einem Gase treten lassen, so bricht man die Spitze der Retorte unter Quecksilber ab, und bringt das chlorsaure Kali zum Schmelzen; das Ende des Retortenhalses leitet man dann so, dafs das sich entwickelnde Gas in die Glasröhre steigen kann.

Es ist hierbei noch zu bemerken, dafs ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas durch den electrischen Funken nicht entzündet wird, wenn das Volum des einen Gases zu überwiegend gegen das des andern ist. Enthält das Gasgemenge z. B., nach Davy (Gilbert's Annal., Bd. LV. S. 101.), 14 Volum Sauerstoffgas, oder, nach v. Humboldt und Gay-Lussac (Gilbert's Annalen, Bd. XX. S. 52.), nur $9\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas auf 1 Volum Wasserstoffgas, und umgekehrt 26 Volum Wasserstoffgas, nach Davy, auf 1 Volum Sauerstoffgas, so erfolgt keine Detonation mehr. Wie man in solchen Fällen zu verfahren hat, wird weiter unten gezeigt werden.

Da es bei genauen Versuchen wünschenswerth ist, nicht mit zu kleinen Mengen von Gas zu arbeiten, so kann man sich zu diesen Versuchen einer anders eingerichteten Verpuffungsröhre, die Mitscherlich vorgeschlagen hat, bedienen. Sie unterscheidet sich von der gewöhnlichen Verpuffungsröhre dadurch, dafs nahe dem offenen Ende durch beide Seiten der Glasröhre zwei Löcher gebohrt sind, welche einander gegenüber stehen; es sind diese von der Gröfse, dafs ein Glasstöpsel hindurchgehen kann, welcher zugleich auch die Röhre luftdicht verschliefst. Man kann die Glasröhre beinahe bis zu diesem Glasstöpsel mit dem Gasgemenge anfüllen,

und den electrischen Funken hindurchschlagen lassen, ohne befürchten zu brauchen, dafs die Röhre springt. — Diese Röhre kann indessen vorzüglich nur zur Untersuchung der atmosphärischen Luft angewandt werden, da es schwer ist, ein anderes Gasgemenge in dieselbe zu bringen.

Bei diesen Versuchen kann man sich, nach Döbereiner, zur Verbindung des Gasgemenges, statt des electrischen Funkens, des fein zertheilten Platins bedienen, durch welches über Quecksilber ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas auf dieselbe Weise zu Wasser verbunden wird wie durch die Entzündung vermittelst des electrischen Funkens. Man mengt einen Theil des Platinschwammes mit vier Theilen Thon, und formt dies zu einer Kugel. An diese befestigt man einen Platindraht, den man wieder mit einem ausgeglühten feinen Eisendraht verbinden kann. Wenn nun die Kugel gelinde ausgeglüht worden ist, bringt man sie durch das Quecksilber in das Gasgemenge. Die Verbindung des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases geht auf diese Weise allmählig vor sich, wenn die gehörige Menge von Thon hinzugesetzt worden ist. Wenn keine Raumverminderung mehr statt findet, zieht man die Kugel vermittelst des Eisendrahts aus der Glasröhre und bestimmt das Volum des rückständigen Gases. Im Uebrigen verfährt man so, wie es oben angeführt worden ist.

Die Anwendung des Platinschwammes hat den grofsen Vortheil, dafs man zur Untersuchung des Gasgemenges keine Glasröhre nöthig hat, in welcher Metalldrähte eingekittet oder eingeschmolzen worden sind. Man erhält jedoch dadurch kein so genaues Resultat, wie durch Entzündung des Gasgemenges durch den electrischen Funken; bei genauen Versuchen mufs man daher sich nicht des Platinschwammes bedienen. In den Fällen hingegen, wenn im zu untersuchenden Gasgemenge das eine Gas in so überwiegender Menge vorhanden ist, dafs es nicht

mehr durch den electrischen Funken entzündet werden kann, bedient man sich dieser Platinkugeln mit grofsem Vortheil, nur müssen sie dann mehr Platin und weniger Thon enthalten. Nach Turner (Poggendorff's Annalen, Bd. II. S. 210.) geschieht auf die Weise noch eine Verbindung der Gase, wenn das Verhältnifs des einen Gases zum andern wie 1 zu 100 ist; es ist indessen nothwendig, dafs man sich dann Röhren von gröfserem Durchmesser bedient, weil in schmalen Röhren der Versuch weit später beendet wird.

Bei diesen, so wie überhaupt bei allen quantitativen Versuchen mit Gasen, besonders wenn man mit gröfseren Mengen arbeitet, ist es durchaus nothwendig, dafs man drei Umstände, welche bei ähnlichen Untersuchungen fester Körper nicht in Betracht kommen, wohl berücksichtige, nämlich die Temperatur, den Druck und die Feuchtigkeit der Gase. Ohne Beachtung dieser Umstände kann man weder aus dem Volume eines Gases das Gewicht desselben herleiten, noch Gasvolume, die zu verschiedenen Zeiten gemessen worden sind, mit einander vergleichen. Selbst wenn man nur einen von ihnen vernachlässigt, können die Resultate oft bedeutend fehlerhaft werden.

Berücksichtigung der Temperatur bei Gasversuchen. — Was die Temperatur der Gase betrifft, so ist sie es, welche vor Allem genau berücksichtigt werden mufs. In der Regel mifst man sie durch ein Thermometer, das dicht neben dem das Gas einschliefsende Gefäfs aufgehängt ist. Man kann indefs nur dann gewifs sein, sie durch dies Thermometer richtig angezeigt zu sehen, wenn das eingeschlossene Gas und die umgebende Luft eine gleiche Temperatur haben. Von dieser Gleichheit mufs man sich also zunächst überzeugen, bevor man das Volum des Gases mifst. Hat man z. B. ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verpufft, so mufs man mit der Messung des rückständigen

Gases so lange warten, bis es sich auf die Temperatur der Luft im Zimmer abgekühlt hat. Zeigt sich dabei, wie es wohl bisweilen der Fall sein kann, dafs die Temperatur des Zimmers dann eine andere ist, als vor der Verpuffung, zur Zeit, da man das Volum des Gemenges mafs, so mufs man, um das Volum dieses Gemenges mit dem des Gasrückstandes gehörig vergleichen zu können, beide auf eine gleiche Temperatur, am besten auf 0° der hunderttheiligen Thermometerskale, reduciren.

Diese Reduction geschieht am richtigsten nach der folgenden Tafel, die auf die neue Bestimmung von Rudberg (Poggendorff's Annalen, Bd. XLI. S. 271.) gegründet ist, der gemäfs die trockene Luft, und, wie wir annehmen dürfen, auch jede andere trockene Gasart, sich vom Schmelzpunkte des Eises bis zur Siedhitze des Wassers in dem Verhältnifs 1000 : 1365 ausdehnt.

Temp. in hundertth. Grad.	Gasvolum.	Logarithmen d. Gasvol.	Unterschied.	Temp. in hundertth. Grad.	Gasvolum.	Logarithmen d. Gasvol.	Unterschied.
0°	1,00000	0,00000		15°	1,05475	0,02315	151
1	1,00365	0,00158	158	16	1,05840	0,02465	150
2	1,00730	0,00316	158	17	1,06205	0,02615	150
3	1,01095	0,00473	157	18	1,06570	0,02764	149
4	1,01460	0,00629	156	19	1,06935	0,02912	148
5	1,01825	0,00785	156	20	1,07300	0,03060	148
6	1,02190	0,00941	156	21	1,07665	0,03207	147
7	1,02555	0,01096	155	22	1,08030	0,03354	147
8	1,02920	0,01250	154	23	1,08395	0,03501	147
9	1,03285	0,01404	154	24	1,08760	0,03647	146
10	1,03650	0,01557	153	25	1,09125	0,03792	145
11	1,04015	0,01710	153	26	1,09490	0,03937	145
12	1,04380	0,01862	152	27	1,09855	0,04082	145
13	1,04745	0,02013	151	28	1,10220	0,04226	144
14	1,05110	0,02164	151	29	1,10585	0,04370	144

Die zweite und sechste Spalte enthalten die Volume, welche eine Gasmasse bei verschiedenen Graden der hun-

derttheiligen Thermometerskale einnimmt, wenn ihr Volum bei 0° gleich Eins gesetzt wird; die dritte und siebente Spalte enthalten die Logarithmen dieser Volume, und endlich die vierte und achte die Unterschiede dieser Logarithmen, um mit Bequemlichkeit die Logarithmen für die Bruchtheile von Graden zu finden.

Man kann die Rechnung ohne oder mit Logarithmen ausführen. Wie sie ohne Logarithmen zu bewerkstelligen sei, mag folgendes Beispiel zeigen.

Gesetzt, das Gemenge habe vor der Verpuffung 145 Cubikcentimeter bei der Temperatur 10° C., der Rückstand nach der Verpuffung aber 63 Cubikcentimeter bei 16° C. eingenommen, und man wolle wissen, wie viel Procente der Rückstand von dem Volume des anfänglichen Gemenges betrage. Aus der Tafel ersieht man, daſs eine Gasmenge, die bei 10° das Volum 1,03650 einnimmt, bei 0° nur das Volum 1,00000 erfüllt. Um das Volum x zu finden, welches die bei 10° C. gemessenen 145 Cubikcentimeter bei 0° einnehmen würden, hat man demnach die Proportion 1,03650 : 1,00000 : : 145 : x, wodurch man für x oder das Volum bei 0° 139,89 Cubikcentimeter findet. Ferner zeigt die Tafel, daſs das Volum 1,05840 bei 16° C. gleich ist dem Volum 1,00000 bei 0° C.; man hat also, um das Volum y zu erhalten, welches die bei 16° C. gemessenen 63 Cubikcentimeter bei 0° C. erfüllen würden, die Proportion 1,05840 : 1,00000 : : 63 : y, und dadurch y = 59,524. Das Verhältniſs von x zu y ist also = 139,89 : 59,524 = 100 : 42,55.

Da alle Gase sich nach demselben Gesetze durch die Wärme ausdehnen, so wird das eben genannte Verhältniſs durch die Temperatur nicht geändert. Will man demnach bloſs dies Verhältniſs kennen, so braucht man beide Gase nicht auf 0°, sondern nur das eine auf die Temperatur des anderen zu reduciren. Im vorliegenden Beispiel mögen die bei 16° gemessenen 63 Cubikcentimeter auf 10°, d. h. auf die Temperatur der 145 Cubik-

centimeter, reducirt werden. Die Tafel zeigt, dafs, bei unverändertem Gewichte, das Volum 1,05840 bei 16° C. gleich ist dem Volum 1,03650 bei 10°. Man hat also die Proportion 1,05840 : 1,03650 = 63 : z, und findet dadurch z, d. h. das Volum, welches die bei 16° C. gemessenen 63 Cubikcentimeter bei 10° einnehmen würden, = 61,7 Cubikcentimeter. Es ist aber 145 : 61,7, wie das frühere Verhältnifs 139,89 : 59,524 = 100 : 42,55.

Wäre eins der Gase bei einer Temperatur unter 0°, z. B. bei — 5°, gemessen, und man wollte sein Volum bei 0° wissen, so müfste man das gemessene Volum durch 1,00000 — 5 × 0,00365, d. h. durch 0,98175 dividiren.

Weit bequemer ist die Rechnung mit Logarithmen, weil man dabei nur zu addiren braucht, wo man sonst multipliciren mufs, und nur zu subtrahiren, wo man sonst dividiren mufs. Deshalb sind in obiger Tafel den Zahlen, welche die Gasvolume ausdrücken, ihre Logarithmen beigesetzt. Für das obige Beispiel ist die Rechnung folgende:

Um die 145 Cubikcentimeter von 10° C. auf 0° C. zu reduciren, hat man, wie bemerkt, die Proportion 1,0365 : 1,0000 : : 145 : x. Man nimmt aus einer Logarithmentafel mit fünf Ziffern, welche zu allen Rechnungen in der Chemie eine ganz hinlängliche Genauigkeit gewährt, zuvörderst den Logarithmen der Zahl 145. Dazu würde man den Logarithmen von 1,00000 addiren müssen; da aber dieser Null ist, so unterbleibt die Addition. Man hat also nur den Logarithmen von 1,0365, den man in obiger Tafel findet, vom Logarithmen von 145 abzuziehen; dadurch erhält man den Logarithmen von x. Diesen Logarithmen schlägt man wieder in der Logarithmentafel auf und nimmt die nebenstehende Zahl; das ist x. Die Rechnung ist also:

Log. 145 = 2,16137
Log. 1,0365 = 0,01557
Log. x = 2,14580; x = 139,89.

Auf

Auf ähnliche Weise hat man zur Reduction der 63 Cubikcentimeter von 16° auf 0°, nach der Proportion 1,05840 : 1,00000 : : 63 : y, die logarithmische Rechnung:

$$\text{Log. } 63 = 1{,}79934$$
$$\text{Log. } 1{,}0584 = 0{,}02465$$
$$\text{Log. } y = 1{,}77469;\ y = 59{,}524.$$

Oder wenn man, was schneller zum Ziele führt, die 63 Cubikcentimeter sogleich von 16° auf 10° C. reduciren will, nach der Proportion 1,05840 : 1,03650 : : 63 : z.

$$\text{Log. } 63 = 1{,}79934$$
$$\text{Log. } 1{,}0365 = 0{,}01557$$
$$1{,}81491$$
$$\text{Log. } 1{,}0584 = 0{,}02465$$
$$\text{Log. } z = 1{,}79026;\ z = 617.$$

Um den Rückstand, nachdem er auf gleiche Temperatur mit der ursprünglichen Gasmenge reducirt worden ist, in Procenten dieser auszudrücken, mufs man die Proportion ansetzen x : y = 100 : w, wenn w eben diese Procente bezeichnen. Die Rechnung mit Logarithmen ist dann:

$$\text{Log. } 100 = 2{,}00000$$
$$\text{Log. } y = 1{,}77469$$
$$3{,}77469$$
$$\text{Log. } x = 2{,}14580$$
$$\text{Log. } w = 1{,}62889;\ \text{also } w = 42{,}55.$$

Ganz eben so findet sich w aus der Proportion 145 : 61,7 = 100 : w.

$$\text{Log. } 100 = 2{,}00000$$
$$\text{Log. } 61{,}7 = 1{,}79026$$
$$3{,}79026$$
$$\text{Log. } 145 = 2{,}16137$$
$$\text{Log. } w = 1{,}62889;\ \text{mithin wieder } w = 42{,}55.$$

Wenn die Temperatur nicht genau in ganzen Zahlen ausgedrückt ist, so mufs man erst den Logarithmen

der entsprechenden Gasvolume berechnen; das geschieht aber mittelst der Spalte, welche die Unterschiede enthält, sehr leicht. Wäre die Temperatur z. B. 10°,3, so sieht man, dafs der logarithmische Unterschied zwischen 10 und 11 Grad 153 beträgt, 0,3 davon ist 46; diese 46 sind zum Logarithmen von 1,03650 zu addiren; dies giebt dann 0,01603 als Logarithmen des Gasvolums bei 10°, 3 C.

Temperaturen unter Null kommen beim Experimentiren selten vor. Wäre es der Fall, so suche man, wie oben angedeutet, erst das Gasvolum zu berechnen, um nun davon den Logarithmen in einer Logarithmentafel aufzuschlagen.

Der Bruch 0,00365, welcher die Vergröfserung eines Gasvolums für einen hunderttheiligen Grad ausdrückt, gilt für ganz trockene und ganz feuchte Gase. Für anscheinend trockene Gase, die in einem nicht sorgfältig durch Chlorcalcium getrockneten Glasgefäfs enthalten sind, ist er aber zu klein, weil ein solches Gefäfs immer inwendig mit einer unsichtbaren hygroscopischen Schicht Wasser überzogen ist, die in höherer Temperatur verdunstet, und das Gasvolum vergröfsert. Für solche Fälle ist die ältere Gay-Lussac'sche Zahl 0,00375 richtiger.

Berücksichtigung des Drucks bei Gasversuchen. — Das zweite Erfordernifs bei Gasversuchen, wenn dieselben richtige Resultate geben sollen, ist die Berücksichtigung des Drucks, unter welchem die zu untersuchenden Gase stehen. Die Volume, welche eine und dieselbe Gasmenge bei unveränderter Temperatur unter verschiedenen Drucken einnimmt, verhalten sich bekanntlich, gemäfs dem Mariotte'schen Gesetze, einfach umgekehrt wie diese Drucke. Darnach ist es also leicht, die nöthige Berichtigung mit dem gemessenen Gasvolum vorzunehmen. Indefs sind hier zwei Fälle zu unterscheiden: entweder steht die Flüssigkeit, welche das Gas absperrt, innerhalb und aufserhalb der Röhre oder Glocke

gleich hoch, oder innerhalb höher als aufserhalb; letzterer Fall tritt ein, wenn das ursprüngliche Gasvolum durch Verpuffung oder Absorption verringert worden ist, und die Tiefe der Wanne nicht erlaubt, die Glasröhre so weit hinabzudrücken, dafs die Flüssigkeit wieder innen und aufsen in eine Ebene zu stehen kommt.

Im ersten Falle, wo also die Sperrflüssigkeit, in der Regel Quecksilber, innen und aufsen gleich hoch steht, erleidet das eingeschlossene Gas genau denselben Druck, wie die umgebende Luft, und dieser Druck wird dann direct durch den jedesmaligen Barometerstand angezeigt. Stellt man demnach einen Versuch an, wie z. B. den vorhin erwähnten Verpuffungsversuch, bei dem eine zweimalige Messung des Gases innerhalb eines gewissen Zeitraumes erforderlich ist, und es findet sich, dafs sich während dieser Zeit der Barometerstand verändert hat, so verhalten sich die entsprechenden Volume des Gases geradesweges umgekehrt wie die Barometerstände während der ersten und zweiten Messung, sobald nur, wie gesagt, bei beiden der innere und äufsere Theil des Quecksilbers in eine Ebene gebracht ist. Stand z. B. das Barometer bei Messung des ursprünglichen Gemenges von Sauer- und Wasserstoffgas auf 760 Millimeter, und hernach bei Messung des nach der Verpuffung rückständigen Gases auf 750 Millimeter, so verhält sich das gemessene Volum dieses Rückstandes zu dem Volum, welches derselbe, wenn der Barometerstand sich nicht verändert hätte, eingenommen haben würde, wie 760 : 750. Das gemessene Volum mufs demnach mit 750 multiplicirt und mit 760 dividirt werden.

Es ist hierbei vorausgesetzt, dafs die Temperatur des Gases unverändert geblieben sei; auch ist erforderlich, dafs die Barometerstände, von denen eben die Rede war, schon auf eine gleiche Temperatur reducirt seien, denn es ist aus andern Gründen klar, dafs der Druck der At-

mosphäre nur dann den verschiedenen Höhen der Quecksilbersäule im Barometer direct proportional sein kann, wenn dies Quecksilber immer eine und dieselbe Temperatur besitzt. Da sich diese Unveränderlichkeit der Temperatur in Wirklichkeit nicht erreichen läfst, so sind die Barometer dicht neben der Quecksilbersäule mit einem Thermometer versehen, nach dessen Angaben, die man sehr nahe als die Temperaturen des Quecksilbers im Rohre betrachten kann, nun vermittelst des bekannten Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers ($\frac{1}{5550}$ für jeden hunderttheiligen Thermometergrad), oder noch bequemer vermittelst der hierüber schon vorhandenen Tafeln die erwähnte Berichtigung leicht vollzogen werden kann.

Im zweiten Fall, wo die Sperrflüssigkeit innen höher steht als aufsen, erleidet das eingeschlossene Gas nicht ganz den Druck der Atmosphäre, sondern diesen vermindert um den Druck, welchen eine Säule der Sperrflüssigkeit von der Höhe des Unterschiedes zwischen dem innern und äufsern Spiegel ausüben würde. Besteht die Sperrflüssigkeit aus Quecksilber, so braucht man nur den eben erwähnten Unterschied von dem zur Zeit beobachteten Barometerstand abzuziehen, um den Druck des eingeschlossenen Gases zu erhalten. Besteht die Flüssigkeit aber nicht aus Quecksilber, so mufs man den Höhenunterschied zwischen ihrem innern und äufsern Spiegel zuvor mit dem specifischen Gewichte dieser Flüssigkeit multipliciren, und durch das specifische Gewicht des Quecksilbers dividiren, bevor man ihn (den Höhenunterschied) vom Barometerstand abziehen, und dadurch den Druck des innern Gases finden kann. Der Grund dieser Rechnung ist der, dafs die Drucke, welche gleich hohe Säulen von verschiedenen Flüssigkeiten auf ihre Unterlagen ausüben, sich umgekehrt wie die specifischen Gewichte dieser Flüssigkeiten verhalten.

Häufig ist es der Fall, daſs nicht nur das Quecksilber, welches man meistens als Sperrflüssigkeit anwendet, inwendig höher als auswendig steht, sondern auch, daſs noch auf dem innern Quecksilber eine Flüssigkeit ruht, die zur Absorption irgend eines der eingeschlossenen Gase benutzt ward. In diesem Falle hätte man beide Rechnungen vereinigt anzuwenden. Gesetzt, der Barometerstand sei 762 Millimeter, das Quecksilber stehe innen 4 Millimeter höher als auſsen, und auf dem innern Quecksilberspiegel ruhe eine 10 Millimeter dicke Schicht einer Aetzkalilauge von 1,36 specifischem Gewicht. Da das specifische Gewicht des Quecksilbers 13,6 ist, so wird der Druck der Kalilauge-Schicht gleich sein dem Druck einer Quecksilberschicht von der Höhe von $10 \cdot \frac{1,36}{13,6}$ Millimeter, also von der Höhe eines Millimeters, und der Druck, welchen das in der Röhre enthaltene Gasgemenge erleidet, wird demnach betragen: $762 - 4 - 1 = 757$ Millimeter.

Strenge genommen, müſste auch noch der Höhenunterschied zwischen dem innern und äuſsern Quecksilberspiegel auf gleiche Temperatur mit dem Quecksilber im Barometer gebracht, auch das specifische Gewicht des Quecksilbers und der auf diesem ruhenden Flüssigkeit bei der nämlichen Temperatur bestimmt werden. Doch kann man diese Berichtigungen vernachlässigen, sobald nur der Höhenunterschied der Quecksilberspiegel, so wie die Höhe der Flüssigkeitsschicht darüber nicht sehr beträchtlich sind. Ueberhaupt ist der Einfluſs der Veränderungen des Barometerstandes meistens nur gering, und für gewöhnlich wird es hinreichen, wenn man den Barometerstand nur bis auf einen halben Millimeter genau kennt.

Sollte der Fall eintreten, daſs der innere Quecksilberspiegel tiefer als der äuſsere stände, so muſs man die

Röhre, welche das Gas enthält, so lange heben, bis ersterer gleich hoch oder höher als letzterer zu stehen kommt.

Man reducirt den Druck, unter welchem eine Gasart steht, bei genaueren Versuchen, besonders wenn man aus dem Volum eines Gases das Gewicht desselben herleiten will, gewöhnlich auf den Barometerstand von 760 Millimeter, nicht weil darin eine Nothwendigkeit liegt, sondern weil die genaueren Angaben über das Gewicht der Gase auf diesen Barometerstand zurückgeführt sind, und weil überdies der mittlere Druck der Luft an Orten, die nicht sehr hoch über dem Meere liegen, ungefähr einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Länge das Gleichgewicht hält. Bei Versuchen, bei denen es sich nur darum handelt, Gasvolume zu vergleichen, kann man dieselben auf jeden beliebigen Barometerstand reduciren, nur mufs derselbe für alle Volume gleich angenommen werden.

Berücksichtigung der Feuchtigkeit bei Gasversuchen. — Der dritte Umstand, der noch berücksichtigt werden mufs, ist die Feuchtigkeit, die sich in den Gasen befindet. Wenn man atmosphärische Luft, um ihren Sauerstoffgehalt zu bestimmen, mit Wasserstoffgas verpufft, so kann man nicht ohne weiteres das Drittel des durch die Verpuffung verschwundenen Gasvolums als Sauerstoffgas betrachten, selbst wenn das Gemenge zuvor wohl getrocknet war, weil das gebildete Wasser zum Theil in Dampfform übergeht, und dadurch das Volum des Gasrückstandes vergröfsert. Wenn man ferner aus einem trocknen Gasgemenge einen Bestandtheil desselben durch eine wäfsrige Flüssigkeit absorbiren läfst, so ist aus gleichem Grunde das Verschwundene nicht das Volum des absorbirten Gases, sondern um das Volum des aus der Flüssigkeit entwickelten Wasserdampfs zu gering. Eben so findet man aus dem Volum einer feuchten oder

über Wasser aufgefangenen Gasart nur dann das Gewicht derselben mit Genauigkeit, wenn man den in ihr enthaltenen Wasserdampf in Rechnung zieht, weil die vorhandenen Tafeln über das Gewicht bestimmter Maafse von Gasen voraussetzen, dafs diese Gase völlig trocken seien.

Es treten hier die beiden Fälle ein, dafs der Raum, den die permanenten Gase einnehmen, entweder vollständig oder unvollständig mit Wasserdampf gesättigt ist. Ersteres ist immer der Fall, wenn das Wasser, oder die wäfsrige Flüssigkeit im Ueberschusse vorhanden ist.

Wenn der Raum des Gases bei der Temperatur, welche dieses besitzt, vollständig mit Wasserdampf gesättigt ist, so läfst sich der Antheil, welchen dieser Dampf vermöge seiner Spannkraft zum gesammten Druck des feuchten Gases oder Gasgemenges beiträgt, leicht angeben, und dadurch der Druck des trockenen Gases oder Gasgemenges, so wie das Volum, welches dasselbe unter einem bestimmten Druck einnehmen würde, eben so leicht berechnen. Es ist nämlich ein wohlerwiesener Erfahrungssatz, dafs der Wasserdampf, so wie überhaupt der Dampf einer jeden flüchtigen Flüssigkeit, bei jeder Temperatur nur ein gewisses von dieser Temperatur bedingtes Maximum von Spannkraft erreichen kann, und dafs er dieses Maximum von Spannkraft, bei vorhandenem Ueberschusse der Flüssigkeit, immer erlangt, der Raum, in welchem er sich verbreitet, mag leer oder mit einem oder mehreren Gasen erfüllt sein. Der Druck, welchen ein gesättigt feuchtes Gas ausübt, besteht also aus zwei Theilen, aus dem Druck des trockenen Gases und dem Druck des Wasserdampfs. Letzteren Druck, oder die Spannkraft des Wasserdampfs, findet man für die bei Gasversuchen vorkommenden Temperatur aus folgender von Biot entlehnten Tafel:

Temperatur.	Spannkraft Millimeter.	Temperatur.	Spannkraft Millimeter.	Temperatur.	Spannkraft Millimeter.
— 11° C.	2,46	+ 3° C.	6,12	+ 17° C.	14,47
— 10	2,63	+ 4	6,52	+ 18	15,35
— 9	2,81	+ 5	6,95	+ 19	16,29
— 8	3,01	+ 6	7,40	+ 20	17,31
— 7	3,21	+ 7	7,87	+ 21	18,32
— 6	3,43	+ 8	8,38	+ 22	19,42
— 5	3,66	+ 9	8,91	+ 23	20,58
— 4	3,91	+ 10	9,48	+ 24	21,81
— 3	4,17	+ 11	10,07	+ 25	23,09
— 2	4,45	+ 12	10,71	+ 26	24,45
— 1	4,75	+ 13	11,38	+ 27	25,88
0	5,06	+ 14	12,09	+ 28	27,39
+ 1	5,39	+ 15	12,84	+ 29	29,05
+ 2	5,75	+ 16	13,63	+ 30	30,64

Hat man nun nach der vorhin angegebenen Weise den Druck, welchen das feuchte Gas oder Gasgemenge erleidet, bestimmt, und zugleich die Temperatur desselben beobachtet, so braucht man nur aus obiger Tafel die dieser Temperatur entsprechende Spannkraft des Wasserdampfs zu nehmen und von jenem Druck abzuziehen, um den Druck zu erhalten, unter welchem das trockene Gas oder Gasgemenge steht. Ist z. B. der Druck, den ein Gas nach Abzug des Höhenunterschiedes zwischen dem innern und äufsern Quecksilberspiegel, und nach Berichtigung wegen der auf dem innern Quecksilber ruhenden Wasserschicht erleidet, gleich 757 Millimeter, und die Temperatur des Gases + 11° C., so findet man aus der Tafel, dafs 10,07 Millimeter für den Wasserdampf abzuziehen sind, dafs also der Druck, welchen das trockene Gas erleidet, 746,93 Millimeter beträgt.

Ist die wäfsrige Flüssigkeit, welche auf dem innern Quecksilberspiegel ruht, nicht reines Wasser, sondern z. B. eine Salzlösung, so kann man, strenge genommen, die oben angeführte Tafel nicht gebrauchen, weil der Wasserdampf, wenn er mit einer Salzlösung in Berührung steht, bei je-

der Temperatur ein geringeres Maximum von Spannkraft besitzt, als im Fall er von reinem Wasser berührt wird. Wollte man demnach in diesen Fällen die Berichtigung wegen des Wasserdampfs mit aller Genauigkeit vollziehen, so müfste man die Spannkraft des Dampfs der angewandten Salzlösung für die Temperatur, welche das über dieser Lösung eingeschlossene Gas besitzt, durch einen besondern Versuch bestimmen. Ist indefs die Lösung nicht sehr concentrirt, so werden die aus obiger Tafel genommenen Werthe der Spannkraft schon einen hinlänglichen Grad von Annäherung geben.

Wenn das der Untersuchung unterworfene Gas oder Gasgemenge nicht mit Wasserdampf gesättigt ist, weder vor noch bei dem Versuche mit überschüssigem Wasser in Berührung kommt, findet die vorhin gegebene Tafel durchaus keine Anwendung mehr. In diesem Falle müfste man das feuchte Gas entweder durch Hinzufügung von Wasser vollständig mit Wasserdampf sättigen, und dann den Druck des darin enthaltenen trockenen Gases nach der angegebenen Methode berechnen, oder, was besser ist, dasselbe durch Hineinbringung eines an einem Eisendrahte befestigten Stückchens Chlorcalcium, so lange als noch durch dieses eine Absorption bewirkt wird, vollständig von allem Wasser befreien.

Ueberhaupt ist es gut, die Gase bei der Untersuchung nicht ohne Noth mit Wasser oder einer wäfsrigen Flüssigkeit, vor Allem nicht mit grofsen Mengen derselben, in Berührung kommen zu lassen, weil dadurch immer ein mehr oder weniger grofser und nicht leicht mit Sicherheit zu bestimmender Theil der Gase absorbirt wird.

Ein vierter Umstand endlich, der bei Gasversuchen zu berücksichtigen wäre, bestände in der Capillarität. Wenn man den Quecksilberspiegel innerhalb und aufserhalb der Glocke, welche das Gas enthält, in eine Ebene gebracht hat, so erleidet, genau genommen, das Gas noch nicht den Druck der Atmosphäre, weil Quecksilber, wenn

es in zwei mit einander communicirende, oben offene Gefäſse von ungleicher Weite gegossen wird, in dem engeren Gefäſse, vermöge der Capillarität, niedriger steht als in dem weiteren. Von dem Wasser und jeder Flüssigkeit, die Glasgefäſse benetzt und an denselben einen concaven Rand bildet, gilt das Umgekehrte. Sie stehen in engen Gefäſsen höher als in weiten, und versetzen das Gas unter einen gröſseren Druck, als den der Atmosphäre, wenn man ihren Spiegel innerhalb und auſserhalb der Gasröhre in Niveau bringt. Indeſs ist die Differenz und die dadurch bedingte Berichtigung, sobald nur die Gasröhre weiter als einen halben Zoll ist, so unbedeutend, daſs sie ganz vernachlässigt werden können.

Die drei bisher aus einander gesetzten Berichtigungen, wegen der Temperatur, des Drucks und der Feuchtigkeit, sind in der Regel sämmtlich bei allen Gasversuchen anzubringen. In welcher Ordnung man diese drei Berichtigungen vollzieht, ist im Grunde gleichgültig, doch verfährt man wohl am besten, wenn man erst die für den Druck, dann die für den Wasserdampf, welche eigentlich auch nur eine Berichtigung des Druckes ist, und zuletzt die für die Temperatur anbringt.

Auſserdem ist noch ein Umstand zu berücksichtigen, auf welchen erst Faraday (Poggendorff's Annalen, Bd. VIII. S. 124.) aufmerksam gemacht hat. Es tauschen sich nämlich trockene Gasarten, wenn sie über Quecksilber aufbewahrt werden, nach längerer Zeit ganz mit atmosphärischer Luft aus. Dies hat wahrscheinlich seinen Grund darin, daſs die Berührung zwischen Glas und Quecksilber nicht so ganz vollkommen ist, und daſs durch feine Canäle der Umtausch der Gasarten gegen atmosphärische Luft nicht ganz gehindert werden kann. Ein vollkommener Umtausch findet jedoch erst nach Jahresfrist statt. — Man muſs deshalb nicht zu lange mit der Analyse von Gasarten zögern, wenn man sie über Quecksilber aufbewahrt.

Trennung des Wasserstoffgases vom Stickstoffgase, und des Stickstoffgases vom Sauerstoffgase. Analyse der atmosphärischen Luft. — Die Analyse des Gasgemenges von Sauerstoffgas und Stickstoffgas, oder von Wasserstoffgas und Stickstoffgas, geschieht auf eine ganz ähnliche Weise, wie es in diesem Abschnitte, S. 647., gezeigt worden ist; es war daher nicht nöthig, früher den Gang, der bei diesen Untersuchungen einzuschlagen ist, anzuführen. Besteht das Gasgemenge aus Wasserstoffgas und Stickstoffgas, so bestimmt man das Volum desselben, und setzt zu demselben ungefähr halb so viel Sauerstoffgas. Hierauf bestimmt man wiederum das Volum des Gasgemenges, und läfst den electrischen Funken hindurchschlagen. Aus der Raumverminderung ergiebt sich dann leicht die Menge Wasserstoffgas, welche im Gasgemenge enthalten war und zwei Drittel vom Volum des verschwundenen Gases beträgt. Wenn auch die ganze Menge des zu untersuchenden Gases aus Wasserstoffgas würde bestanden haben, so würde doch die hinzugesetzte Menge Sauerstoffgas hinreichend gewesen sein, um es in Wasser zu verwandeln. Das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas besteht daher nur aus Stickstoffgas und überschüssig hinzugesetztem Sauerstoffgase. Man erfährt das Volum des Stickstoffgases, wenn man das Volum des Wasserstoffgases von dem des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges abzieht.

Besteht ein Gasgemenge aus Sauerstoffgas und Stickstoffgas, wie z. B. die atmosphärische Luft, so ist der Gang der Untersuchung derselbe, nur setzt man dann, statt des Sauerstoffgases, Wasserstoffgas hinzu. Es ist etwas umständlicher, sich kleine Mengen von Wasserstoffgas schnell zu verschaffen, wie kleine Mengen von Sauerstoffgas. Ist es nicht nöthig, dafs das hinzuzusetzende Wasserstoffgas vollkommen frei von Wasserdämpfen sei, so entwickelt man das Wasserstoffgas in einer Entbindungsflasche aus Zink und verdünnter Schwefelsäure. Die

Entbindungsflasche, in welche man Zink legt und dasselbe mit Wasser übergiefst, mufs durch einen Kork luftdicht geschlossen sein, durch welchen zwei Löcher gebohrt worden sind. Durch das eine geht ein Trichter mit langem Halse, der beinahe auf den Boden der Flasche reicht; durch das andere Loch geht eine Gasableitungsröhre. Es ist gut, eine sehr kleine Entbindungsflasche anzuwenden. Wenn man Schwefelsäure durch den Trichter gegossen hat, mufs man noch so lange warten, bis das entweichende Wasserstoffgas alle atmosphärische Luft aus dem Apparate getrieben hat, und, wenn es angezündet wird, ganz ruhig brennt. Die Gasentwickelung mufs übrigens sehr langsam geschehen, damit durch das Gas nicht zu viel Wasser mit fortgeführt wird. — Es ist nothwendig, dafs zu diesen Versuchen reines Wasserstoffgas angewandt wird. Man mufs daher zur Entwickelung desselben destillirtes Zink anwenden.

Man läfst alsdann so viel Wasserstoffgas zu dem Gasgemenge treten, dafs das Volum desselben noch einmal so viel beträgt, als das des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges. Diese Menge von Wasserstoffgas würde hinreichend sein, mit der ganzen Menge des zu untersuchenden Gases Wasser zu bilden, wenn dies aus reinem Sauerstoffgase bestände und gar kein Stickstoffgas enthielte. Will man indessen die atmosphärische Luft untersuchen, welche beinahe 4 Volum Stickstoffgas gegen 1 Volum Sauerstoffgas enthält, so läfst man weniger Wasserstoffgas, etwa die Hälfte des Volums vom Gasgemenge, hinzutreten. Wenn nun das Volum des hinzugeleiteten Gases genau gemessen worden ist, leitet man den electrischen Funken durch das Gasgemenge. Ein Drittel der Raumverminderung zeigt, wie immer, das Volum des Sauerstoffgases in dem zur Untersuchung angewandten Gasgemenge an. Aus der Menge des Sauerstoffgases ergiebt sich die des Stickstoffgases. — Betrug das Gasgemenge von Sauerstoffgas und Stickstoffgas 15 Raumtheile,

und sind, nach einem Zusatze von 7 Raumtheilen Wasserstoffgas, von den 22 Raumtheilen, nach Verbrennung durch den electrischen Funken, 9 Raumtheile verschwunden, so bestanden jene 15 Raumtheile aus 3 Raumtheilen Sauerstoffgas und 12 vom Stickstoffgas.

Bei der Untersuchung der atmosphärischen Luft hat man kaum nöthig, eine Correction wegen der Feuchtigkeit des nach der Verpuffung gemessenen Gases vorzunehmen, weil die angewandte atmosphärische Luft nicht vollkommen trocken, und das hinzugebrachte Wasserstoffgas gewöhnlich feucht ist.

Es ist schon oben, S. 651., bemerkt worden, daſs man sich zur Untersuchung der atmosphärischen Luft einer Glasröhre bedienen kann, welche unten mit einem Loche, welches durch einen Glasstöpsel verschlossen werden kann, versehen ist.

Besteht das Gasgemenge aus Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas, so läſst man durch einen Theil desselben, ohne irgend etwas hinzuzusetzen, nachdem man das Volum genau bestimmt hat, den electrischen Funken schlagen. Nach der Verpuffung bleibt das Stickstoffgas entweder mit Sauerstoffgas oder mit Wasserstoffgas gemengt zurück; man setzt dann Sauerstoffgas hinzu, um zu sehen, ob beim Durchschlagen des electrischen Funkens eine Raumverminderung entsteht. Ist dies der Fall, so war nach der ersten Verpuffung Stickstoffgas und Wasserstoffgas zurückgeblieben, und man kann dann leicht die Zusammensetzung des Gasgemenges berechnen. Entstand aber keine Raumverminderung, so besteht das nach der Verpuffung zurückgebliebene Gas aus Stickstoffgas und Sauerstoffgas. Man läſst nun Wasserstoffgas hinzutreten, und bringt eine Verpuffung hervor. Von der aus der Raumverminderung berechneten Menge Sauerstoffgas zieht man nun noch die Menge Sauerstoffgas ab, welche vorher hinzugesetzt worden ist.

Zur Untersuchung dieser Gasgemenge, vorzüglich aber

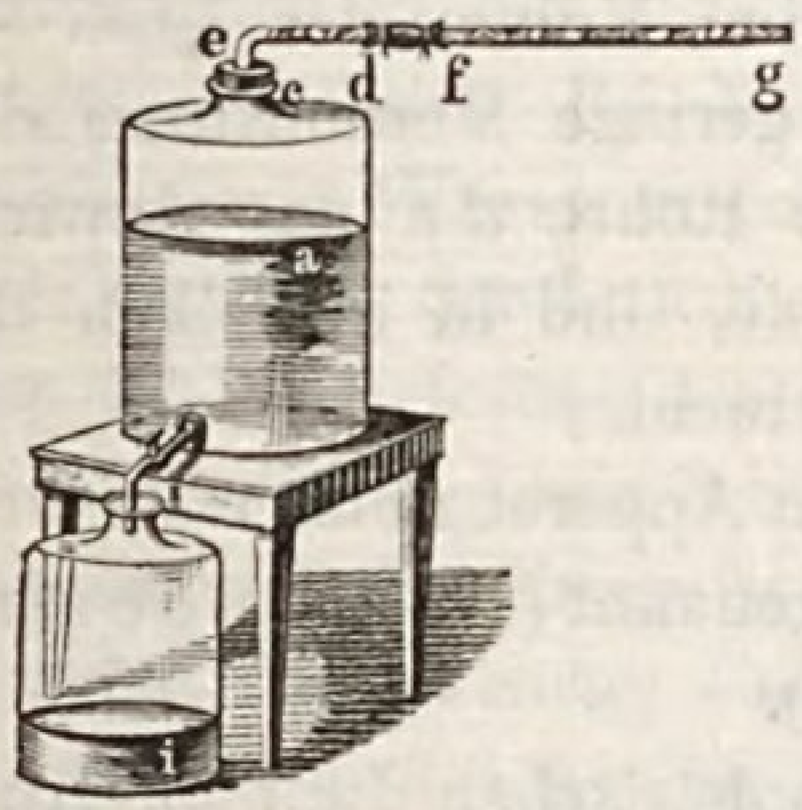
zur Untersuchung der atmosphärischen Luft, hat man mehrere andere Methoden vorgeschlagen, die indessen nicht so genaue Resultate geben, wie die angeführte; sie können daher hier übergangen werden. Die gebräuchlichsten der Methoden, nach welchen man das Sauerstoffgas absorbiren läfst, sind die, wo dies durch Phosphor, Stickstoffoxydgas oder Schwefelkalium bewirkt wird. Eine der besten Methoden zur Untersuchung der atmosphärischen Luft nach der, den Sauerstoffgehalt derselben durch Entzündung mit Wasserstoffgas zu bestimmen, scheint die zu sein, welche Brunner vorgeschlagen hat (Poggendorff's Annalen, Bd. XXVII. S. 1.), nach welcher man den Sauerstoffgehalt derselben auf die Weise findet, dafs man ein bestimmtes Volum derselben über sehr fein zertheiltes Eisen leitet, welches durch dieselbe oxydirt wird und sich an Gewicht um so viel vermehrt, als Sauerstoff in der angewandten Luft ist. Das Eisen wird durch Reduction von Eisenoxyd vermittelst Wasserstoffgas bereitet. Man bedient sich zu dieser Untersuchung eines Apparates, wie er zur Bestimmung des Wassers in der atmosphärischen Luft von Brunner angewandt wird; er ist weiter unten abgebildet.

Eine andere Methode, den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft mit grofser Genauigkeit zu bestimmen, hat Th. Saussure vorgeschlagen (Poggend. Ann., Bd. XXXVIII. S. 171.). Sie besteht darin, ein bestimmtes bedeutendes Volum von atmosphärischer Luft mit befeuchtetem gekörnten Blei zu behandeln, wodurch der Sauerstoffgehalt derselben (so wie auch der Kohlensäuregehalt) durch Schütteln vollständig absorbirt wird, während reines Stickgas übrig bleibt. — Gay-Lussac wendet zur Absorption des Sauerstoffs Kupfer an, das mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure befeuchtet ist.

Die atmosphärische Luft enthält, aufser Stickstoffgas und Sauerstoffgas, noch sehr kleine Mengen von Kohlensäuregas und von Wassergas. Zur Bestimmung der Menge

des letztern hat man mehrere Instrumente, welche man Hygrometer nennt, durch welche man indessen den Wassergehalt der atmosphärischen Luft nur auf eine mittelbare Weise erkennen kann.

Um indessen den Wassergehalt der atmosphärischen Luft unmittelbar zu bestimmen, bedient sich Brunner (Poggendorff's Annalen, Bd. XX. S. 274.) eines sehr einfachen Apparates. Ein cylindrisches Gefäfs *a* ist mit einem Hahn versehen und mit Wasser angefüllt. In *c* wird luftdicht eine rechtwinklicht gebogene Glasröhre *d e* eingesetzt, deren horizontaler Schenkel einige Stückchen Chlorcalcium enthält, welche durch etwas lose eingesteckte Baumwolle in *d* und *e* vor dem Herausfallen geschützt sind. Bei *d* wird vermittelst einer Cautschuckröhre die Röhre *g f* angefügt, welche eine hygroscopische Substanz enthält. Hierzu wendet Brunner so viel feinen Asbest an, als erforderlich ist, um die Wand der Röhre zu belegen, und die der durchstreichenden Luft dargebotene Oberfläche so viel zu vergröfsern, als es, ohne ihrem Durchströmen ein zu grofses Hindernifs entgegen zu setzen, geschehen darf. Der Asbest wird hierauf mit gewöhnlicher englischer Schwefelsäure so gleichförmig wie möglich befeuchtet. Nach Brunner ist die mit Asbest gemengte Schwefelsäure dem Chlorcalcium vorzuziehen. Die Röhre wird vor dem Versuche genau gewogen.



Man läfst darauf aus dem Gefäfse *a* durch den Hahn das Wasser ab. Das abgelassene Wasser wird in ein Gefäfs *i* gelassen, in welchem man dasselbe messen kann. Das abgelassene Wasser wird durch ein eben so grofses Volum atmosphärischer Luft ersetzt, welche durch die Röhre *g f* strömen mufs, und in derselben seinen Was-

sergehalt der Schwefelsäure abgiebt. Damit dies so vollständig wie möglich geschieht, mufs die Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser durch den Hahn abfliefst, einigermaafsen regulirt werden. Geschieht das Abfliefsen zu schnell, so könnte ein Theil des Wassergehaltes der Luft von der Schwefelsäure nicht absorbirt werden.

Wägt man nach dem Ausfliefsen des Wassers die Röhre *gf*, so zeigt der Gewichtsüberschufs die Menge des Wassers in einem bestimmten Volum der Luft. — Damit nicht durch eine höchst geringe Verdunstung des Wassers im Gefäfs *a* durch die Röhre *de* das Gewicht der Schwefelsäure vermehrt werde, sind in derselben die Stücke von Chlorcalcium angebracht.

Später hat Brunner seinen Apparat noch mehr vervollkommnet und ihn Aspirator genannt (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVIII. S. 264.).

Um den Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäuregas zu finden, bedient sich Saussure (Poggendorff's Annalen, Bd. XIX. S. 391.) eines Ballons von bekanntem Inhalt, welcher eine enge und gut verschliefsbare Oeffnung hat. In diesen wird, nachdem die Luft aus demselben durch die Luftpumpe ausgeleert, und derselbe wieder mit zu prüfender Luft gefüllt worden ist, Baryterdewasser gegossen, der Ballon verschlossen und gut umgeschüttelt; man läfst ihn darauf längere Zeit stehen. Länger indessen als einige Tage darf das Barytwasser nicht in Berührung mit der Luft stehen, weil sich sonst, aufser kohlensaurer Baryterde, Krystalle von Baryumsuperoxyd bilden. Die erzeugte kohlensaure Baryterde wird durch zwei Operationen fortgenommen. Bei der ersten nimmt man das Barytwasser mit dem darin schwebenden Niederschlage heraus, läfst es sich setzen, giefst das klare Wasser ab, wäscht den Niederschlag und löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf. Bei der zweiten Operation nimmt man mittelst Chlorwasserstoffsäure die an den Wänden des Ballons haftende kohlensaure Baryt-

ryterde fort. Man vermischt darauf beide chlorwasserstoffsaure Flüssigkeiten, und fällt sie durch Schwefelsäure. Aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge der Kohlensäure in der kohlensauren Baryterde.

Eine ähnliche Methode, wie sich Brunner bedient, um den Wassergehalt der atmosphärischen Luft zu bestimmen, wendet derselbe zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts in der atmosphärischen Luft an (Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV. S. 569.). An das Gefäfs *a*, welches mit Wasser angefüllt ist, und das zur Einführung und Mischung der Luft bestimmt ist, wird, wie auf S. 671., eine Röhre befestigt, welche indessen in diesem Falle 3 bis $3\frac{1}{2}$ Fufs lang und 3 bis $3\frac{1}{2}$ Linie weit sein mufs. Zur bequemen Behandlung ist sie gekrümmt. Der dem Wassergefäfse zugekehrte, ein Fufs lange Theil derselben ist mit Asbest und Schwefelsäure versehen; der übrige Theil der Röhre enthält Kalkhydrat, welches durch etwas Baumwolle, die sich in der Krümmung befindet, von dem mit Schwefelsäure benetzten Asbest entfernt gehalten wird. Die Röhre steht wieder mit einer mit Asbest und Schwefelsäure zugerichteten Röhre in Verbindung, welche für sich gewogen wird.

Nachdem die durch Messung des abgeflossenen Wassers dem Volumen nach bestimmte Luft in dieser zuletzt erwähnten Röhre das Wasser abgesetzt hat, läfst sie bei dem ferneren Durchgange durch den Kalk auch die Kohlensäure an diesem zurück. Da sie aber hier im vollkommen trockenen Zustande ankommt, und also Wasser aufnehmen kann, so mufs ihr dasselbe durch den letzten Theil der Röhre, welcher mit Schwefelsäure und Asbest angefüllt ist, wieder vollständig entzogen werden. Geschieht dies, so ist klar, dafs die Gewichtszunahme der langen Röhre, welche zum Theil mit Schwefelsäure und Asbest, zum Theil mit Kalkhydrat angefüllt ist, das Gewicht der von der durchgeströmten Luft mitgebrachten

Kohlensäure anzeigt. Eben so wird der Wassergehalt derselben durch die Gewichtszunahme der mit Schwefelsäure und Asbest allein angefüllten Röhre bestimmt.

Bei diesen Versuchen muſs berücksichtigt werden, daſs die angewandte Kalkerde gut gebrannt sein muſs. Nachdem sie durch einige Tropfen Wasser befeuchtet und vollkommen zerfallen ist, wird sie noch mit etwas mehr Wasser benetzt, so daſs sie beim Umrühren kleine Klümpchen bildet. Man muſs suchen, diesen Grad der Befeuchtung zu treffen. Ist die Kalkerde zu trocken, so absorbirt sie nicht kräftig genug; ist sie zu naſs, so ist es schwer, sie durch die Krümmung der Röhre einzufüllen. — Das Volumen der zu untersuchenden Luft darf nicht zu klein genommen werden, weil die Gewichtszunahme der Kalkerde dann zu gering ausfällt.

Trennung des Wasserstoffs vom Stickstoff. Bestimmung des Ammoniaks. — Wie ein Gasgemenge aus Stickstoffgas und Wasserstoffgas untersucht werden kann, ist oben beschrieben worden. Es muſs hier nur gezeigt werden, wie die chemische Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, das Ammoniak, von andern Substanzen getrennt und quantitativ bestimmt wird. Hierbei sind oft Schwierigkeiten zu beseitigen. Das genaueste Resultat bei der Untersuchung der ammoniakalischen Verbindungen erhält man, wenn man die mit dem Ammoniak verbundenen Substanzen bestimmt, und dann die Menge des Ammoniaks durch den Verlust findet. Da im Vorhergehenden ausführlich von der quantitativen Bestimmung der unorganischen Säuren gesprochen worden ist, so braucht hier nicht gezeigt zu werden, wie in auflöslichen ammoniakalischen Salzen die Menge der mit dem Ammoniak verbundenen Säure gefunden wird.

Wenn man in einer gewogenen Menge eines ammoniakalischen Salzes die mit Ammoniak verbundene Säure quantitativ bestimmt hat, so findet man jedoch durch den Gewichtsverlust nur die gemeinschaftliche Menge des Am-

moniaks und des im Salze enthaltenen Wassers. Die meisten Verbindungen, welche das Ammoniak mit den Sauerstoffsäuren bildet, enthalten Wasser, von dem wenigstens immer ein Theil mit zur Existenz des Salzes gehört, und nicht daraus verjagt werden kann, ohne zugleich eine Zersetzung des Salzes zu bewirken.

Man bestimmt das Ammoniak in den ammoniakalischen Salzen unmittelbar auf die Weise quantitativ am genauesten, dafs man es mit Chlorwasserstoffsäure verbindet, und das Chlorwasserstoff-Ammoniak durch Platinchlorid in das in Weingeist unlösliche Doppelsalz von Chlorwasserstoff-Ammoniak und Platinchlorid verwandelt. Ist das ammoniakalische Salz im Weingeiste löslich, so setzt man zu der weingeistigen Auflösung einer gewogenen Menge desselben eine weingeistige Auflösung von Platinchlorid und etwas Chlorwasserstoffsäure, wodurch sogleich das erwähnte Doppelsalz gebildet wird und sich ausscheidet. Je weniger Wasser der angewandte Weingeist enthält, um so vollständiger erfolgt die Ausscheidung des Doppelsalzes. Am vollständigsten wird die Ausscheidung bewirkt, wenn man zu dem Weingeiste den vierten oder fünften Theil an Aether zusetzt. Es ist daher am besten, die Fällung in einer Flasche vorzunehmen, welche verschlossen werden kann, zumal da man das Ganze länger als 12 Stunden mufs ruhig stehen lassen, damit der Niederschlag des Doppelsalzes sich vollständig senken kann. Man wäscht ihn darauf vermittelst Weingeist aus. Hat man ein gewogenes Filtrum angewandt, so kann man aus dem Gewichte des getrockneten Doppelsalzes die Menge des darin enthaltenen Ammoniaks nach den Tabellen berechnen.

Es ist indessen genauer und weit weniger umständlich, durch Glühen das erwähnte Doppelsalz in metallisches Platin zu verwandeln, dessen Gewicht zu bestimmen, und daraus nach den Tabellen die Menge des Ammoniaks zu berechnen, welches in dem Salze enthalten

war. Dann ist es natürlich nicht nöthig, ein gewogenes Filtrum anzuwenden. Wenn indessen das Glühen des Doppelsalzes nicht mit Vorsicht geschieht, so entweicht mit den Dämpfen des Chlorwasserstoff-Ammoniaks und des Chlors leicht etwas von dem unzersetzten Salze, und sogar etwas metallisches Platin. Man vermeidet diesen Verlust leicht auf die Weise, daſs man das Doppelsalz vor dem Glühen nicht aus dem Filtrum schüttet, sondern in dasselbe eingewickelt in einem Platintiegel mit aufgelegtem Deckel lange Zeit mäſsig erhitzt, wobei das Filtrum langsam verkohlt, und das Chlorwasserstoff-Ammoniak allein mit Chlor entweicht, ohne die geringste Menge vom unzersetzten Doppelsalze mechanisch mit fort zu reiſsen. Die Kohle des Filtrums läſst sich zwar dann bei stärkerer Hitze schwerer zu Asche verbrennen; es wird indessen dadurch ein Verlust an Platin ganz vermieden.

Ist das zu untersuchende ammoniakalische Salz zwar im Wasser, aber nicht im Weingeist auflöslich, so wendet man eine möglichst concentrirte wäſsrige Auflösung des Salzes an, setzt zu dieser etwas Chlorwasserstoffsäure, eine weingeistige Auflösung von Platinchlorid, und darauf eine beträchtliche Menge von sehr starkem Weingeist mit einem Zusatze von Aether. Es scheidet sich das Doppelsalz aus, das mit Weingeist ausgesüſst wird. Die in dem ammoniakalischen Salze enthaltene Säure ist, wenn das Salz im Wasser auflöslich ist, immer auch im Weingeist, selbst auch im ätherhaltigen, auflöslich.

Ist indessen das ammoniakalische Salz zwar im Wasser löslich, aber mit andern nicht Ammoniak enthaltenden Salzen gemengt, die wohl im Wasser, aber nicht im Weingeist auflöslich sind, deren Basen indessen nicht mit Platinchlorid, wie Kali, unlösliche oder schwerlösliche Doppelverbindungen bilden, so werden, bei der so eben erwähnten Behandlung, mit dem unlöslichen Doppelsalze auch diese Salze gefällt. Man süſst den Niederschlag mit

Weingeist aus, und behandelt ihn auf dieselbe Weise, wie das Doppelsalz allein; darauf übergiefst man im Platintiegel die geglühte Verbindung mit Wasser, das fein zertheiltes Platin ungelöst zurückläfst, während die übrigen Salze aufgelöst werden. Wegen der grofsen specifischen Schwere des erstern sondert es sich leicht vollständig ab, besonders wenn etwas Chlorwasserstoffsäure zum Wasser gesetzt und dasselbe erwärmt wird, so dafs die Auflösung leicht davon abgegossen werden kann. Man wiederholt das Aufgiefsen des Wassers, bis alle Salze aufgelöst sind und reines Platin zurückgeblieben ist, das getrocknet, geglüht und seinem Gewichte nach bestimmt wird.

Ist hingegen die ammoniakalische Verbindung ganz unlöslich im Wasser, so kann man sie in einigen Fällen in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und dann so verfahren, wie es so eben gezeigt worden ist; in andern Fällen hingegen kann man durch eine starke Base das Ammoniak aus seiner Verbindung gasförmig entwickeln, und es in Chlorwasserstoffsäure auflösen, um es vermittelst Platinchlorids in das im Weingeist unlösliche Doppelsalz von Chlorwasserstoff-Ammoniak und Platinchlorid zu verwandeln.

Zur Zersetzung der ammoniakalischen Verbindung bedient man sich in den meisten Fällen am besten des Baryterdehydrats. Wendet man statt desselben Kalihydrat an, so springen bei den Versuchen nach der Erhitzung sehr häufig die angewandten Retorten. Man kann sich aber oft einer Mengung von Kalihydrat mit vielem Baryterdehydrat bedienen.

Man wägt die Ammoniakverbindung in einer kleinen Retorte ab, welche aus dickem, schwer schmelzbarem Glase besteht, das eine Abwechselung der Temperatur, ohne zu springen, ziemlich gut ertragen kann. Man bringt darauf in die Retorte einen grofsen Ueberschufs von Baryterdehydrat, oder eine Mengung desselben mit Kalihy-

drat, mengt alles innig durch Umschütteln, und bedeckt das Gemenge mit Baryterdehydrat. Der Hals der kleinen Retorte wird darauf in eine lange und feine Spitze ausgezogen, und diese in eine kleine Flasche geleitet, welche ungefähr bis zur Hälfte ihres Volums mit Wasser gefüllt ist. Die Spitze der Retorte mufs ungefähr $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll über der Oberfläche des Wassers endigen; der Hals der Retorte geht durch einen Kork in die Flasche. Durch diesen Kork geht noch eine Glasröhre in eine zweite Flasche, welche concentrirte Chlorwasserstoffsäure enthält. Die Röhre reicht bis unter die Oberfläche der Säure. Die Verbindung der Retorte mit der ersten Flasche, und die zwischen dieser und der zweiten sind luftdicht; die zweite Flasche selbst wird hingegen nicht luftdicht verkorkt.

Die Retorte wird darauf erhitzt; der Strom des entweichenden Ammoniakgases geht in die erste Flasche, löst sich in dem Wasser derselben auf, und nur wenige atmosphärische Luft geht durch die Säure der zweiten Flasche. Das wenige dieselbe begleitende Ammoniakgas löst sich in der Säure auf, und nur unmittelbar über der Oberfläche derselben entstehen einige schwache Nebel von Chlorwasserstoff-Ammoniak, von denen aus der Flasche keine entweichen.

Wenn kein Ammoniakgas aus der Retorte mehr entweicht, wird dieselbe nicht länger mehr erhitzt. Man kann sehen, dafs die Entwickelung desselben aufgehört hat, dafs das Wasser, welches aus dem Hydrate zugleich mit dem Ammoniak entweicht, im Halse bleibt, und bei der geringsten Abkühlung der Retorte in dieselbe zurücktreten will. Durch dieses zugleich entweichende Wasser wird auch alles Ammoniak in die Flasche geführt, und nichts davon bleibt in der Retorte.

Beim Erkalten der Retorte steigt sogleich die Säure aus der zweiten Flasche in die erste, und erfüllt den leeren Raum derselben mit Nebeln von Chlorwasserstoff-

Ammoniak. Die lange feine Spitze der Retorte wird dann sogleich schnell abgeschmolzen. Nachdem sich die Nebel im Wasser aufgelöst haben, wird der Inhalt der ersten Flasche, und auch noch der Theil der Säure, welcher in der zweiten geblieben ist, vereinigt und mit einer Auflösung von Platinchlorid im Ueberschusse versetzt. Die Flüssigkeit wird darauf sehr langsam im Wasserbade beinahe bis zur Trocknifs abgedampft, und dann mit wasserfreiem Weingeist übergossen. Das sich bildende unlösliche Doppelsalz wird darauf filtrirt, mit Alkohol von allem anhängenden Platinchlorid abgewaschen, und so behandelt, wie es vorher gezeigt wurde.

Dieser Methode kann man sich bisweilen bei der Analyse der sogenannten Amide bedienen, in denen durch Behandlung von Baryterde- oder von Kalihydrat Ammoniak erst erzeugt wird, dessen Menge man auf diese Weise sehr gut bestimmt.

Wenn man aus Auflösungen auf diese Weise Ammoniak entwickeln will, um es quantitativ zu bestimmen, so bedient man sich einer ähnlichen Vorrichtung; nur wird die Auflösung in eine gröfsere tubulirte Retorte, oder in einen Kolben gethan, und in demselben mit Baryterde- oder Kalihydrat versetzt. Es ereignet sich hierbei, dafs bei Anwendung des letztern die Masse stark schäumt, und sogar übersteigen kann, weshalb die Anwendung des Baryterdehydrats vorzuziehen ist. Man erhält die Flüssigkeit so lange im Kochen, bis die Hälfte vom Wasser desselben überdestillirt worden ist. — Dieser Methode kann man sich bedienen, um das Ammoniak in Mineralwassern quantitativ zu bestimmen, nachdem man sie vorsichtig durch Abdampfen im Wasserbade concentrirt hat.

In festen Verbindungen, welche Ammoniak enthalten, kann dasselbe auch noch auf die Weise quantitativ bestimmt werden, dafs man dieselben nach einer Methode, wie sie weiter unten ausführlich wird gezeigt werden, mit

Kupferoxyd wie organische Verbindungen behandelt. Das Ammoniak verwandelt sich dadurch in Stickstoffgas, das gemessen, und in Wasser, das gewogen wird. Es ist schwer, bei diesen Versuchen das Stickstoffgas rein von jeder Spur von Stickstoffoxydgas zu erhalten. Um die Erzeugung dieses Gases zu vermeiden, mufs das Kupferoxyd mit fein zertheiltem metallischen Kupfer gemengt werden.

Ist gasförmiges Ammoniak mit andern Gasen gemengt, welche durch Wasser nicht absorbirt werden, so trennt man es hierdurch von diesen. Durch trockenes Chlorcalcium liefse sich indessen das Ammoniakgas wohl von allen Gasarten trennen, mit denen es gemengt vorkommen könnte.

Bestimmung des Wassers in ammoniakalischen Verbindungen. — Wenn man eine gewogene Menge eines Ammoniaksalzes durch eine gewogene Menge einer wasserfreien starken Base in der Hitze zersetzt, so findet man durch die Gewichtszunahme der hinzugesetzten Base die Menge der Säure, welche mit dem Ammoniak verbunden war, wenn diese Säure nicht eine durch die Hitze zerstörbare Verbindung mit der hinzugesetzten Base bildet. Der Gewichtsverlust besteht in der gemeinschaftlichen Menge von Wasser und Ammoniak.

Soll die Menge des Ammoniaks durch den Verlust, und die des entweichenden Wassers unmittelbar bestimmt werden, so verfährt man auf folgende Weise: Man schüttet so viel des ammoniakalischen Salzes, als man zur Untersuchung anwenden will, in einen kleinen Kolben, wie S. 510. abgebildet ist. Da dieser von sehr starkem Glase sein mufs, so kann man ihn nicht aus einer Glasröhre blasen, sondern mufs ihn aus der Glashütte nehmen. In Ermangelung eines solchen Kolbens bedient man sich einer kleinen Retorte. Wenn man das Gewicht des Kolbens oder der Retorte bestimmt hat, schüttet man eine beliebige Menge des fein geriebenen Salzes hinein, und reinigt den Hals des Gefäfses vermittelst der Fahne einer

Feder; dann wägt man zum zweiten Male, und erfährt so die Menge des Salzes, welche zur Untersuchung angewandt wird. Darauf thut man in den Kolben gepulverte reine Kalkerde, wozu sich am besten gebrannter carrarischer Marmor eignet; man nimmt davon etwas mehr als das doppelte Gewicht des ammoniakalischen Salzes. Es wird beides durch Schütteln des Kolbens so genau wie möglich zusammengemengt, und schnell das Gefäfs auf's Neue gewogen. Hierauf zieht man den Hals des Kolbens in eine feine Spitze, und biegt diese, so dafs dadurch die Form einer Retorte entsteht. Wendet man eine Retorte an, so wird der Hals derselben ebenfalls in eine Spitze ausgezogen. Nach dem Ausziehen des Halses wird der Kolben oder die Retorte zum vierten Male gewogen. Man verbindet dann den Hals durch eine Cautschuckröhre mit einer kleinen Vorlage *b*, auf die Weise, wie es S. 510. abgebildet ist. Diese Vorlage hat man mit ganzen Stücken Kalihydrats gefüllt, und mit einer kleinen Glasröhre *c*, welche ebenfalls mit Kalihydrat angefüllt ist, in Verbindung gestellt. Die Glasröhre *c* und die Vorlage *b* mit der Cautschuckröhre werden vor dem Versuche gewogen.

Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die Glaskugel nach und nach, und verstärkt dann die Hitze so sehr wie möglich. Das Ammoniakgas entweicht sehr bald, ein Theil des Wassers wird aber hartnäckig von der überschüssig hinzugesetzten Kalkerde und dem entstandenen Kalkerdesalze zurückgehalten, und entweicht erst, wenn man die Glaskugel sehr stark erhitzt. Wenn die Glaskugel von sehr kleinem Umfange ist, so kann das Glühen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; bei gröfseren Gefäfsen geschieht dies in einem kleinen Ofen über freiem Kohlenfeuer. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals der Retorte bei *d* ab, und bestimmt das Gewicht derselben. Die Vorlage wird mit der Glasröhre und der Spitze gleichfalls gewogen;

man trocknet dann die Spitze und wägt sie für sich allein. Das Gewicht derselben zieht man von dem der Vorlage und der Glasröhre ab, und rechnet es zu dem der Retorte hinzu. Der Verlust, den die Retorte durch das Glühen erlitten hat, besteht aus dem gemeinschaftlichen Gewichte des Ammoniaks und des Wassers. Die Gewichtszunahme, welche das Kalihydrat erhalten hat, zeigt die Menge des Wassers in dem zur Untersuchung angewandten ammoniakalischen Salze an; es ergiebt sich hieraus die Menge des Ammoniaks.

Bei diesem Versuche tritt der unangenehme Umstand ein, dafs manchmal zur gänzlichen Vertreibung des Wassers aus der Retorte eine so grofse Hitze erforderlich ist, dafs das Glas der Retorte oft dabei erweicht. Wird der Versuch in einem Ofen über freiem Feuer angestellt, so kann auch der Fall eintreten, dafs nach dem Erkalten die Retorte nicht mit der gehörigen Genauigkeit gewogen werden kann, was durchaus erforderlich ist. Da nun das Ammoniak schon vollständig beim Anfange der Operation bei einer geringeren Hitze ausgetrieben wird, und nur die vollständige Vertreibung des Wassers eine sehr grofse Hitze erfordert, so ist es weit zweckmäfsiger, den Versuch auf folgende Weise anzustellen: Man erhitzt die Retorte nur durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, und bestimmt nach dem Erkalten das Gewicht derselben, so wie das der Vorlage und der Glasröhre, auf die Weise, wie es eben beschrieben worden ist. Aus dem Gewichtsverluste der Retorte ergiebt sich dann die ganze Menge des Ammoniaks und ein Theil des Wassergehalts, der durch das Kalihydrat absorbirt worden ist. Zieht man nun die Gewichtszunahme des Kalihydrats von dem Gewichtsverluste der Retorte ab, so erfährt man mit grofser Genauigkeit die Menge des Ammoniaks in dem zur Untersuchung angewandten Salze.

Wenn man mit kleinen Mengen eines ammoniakalischen Salzes, etwa nur mit Quantitäten von ein bis zwei

Grammen, arbeitet, so ist es nicht nöthig, die Vorlage *b* anzubringen; man kann dann den Hals der Retorte unmittelbar durch einen Kork in eine Röhre mit Kalihydrat leiten.

Besser als Kalkerde wendet man zu diesen Versuchen reines, frisch geglühtes und gepulvertes Bleioxyd an, da durch einen Ueberschufs desselben das Wasser lange nicht so festgehalten wird, wie durch Kalkerde, und daher durch eine geringe Hitze vollständig ausgetrieben werden kann.

Wenn man durch eine sehr starke Hitze alles Wasser aus dem rückständigen Kalkerde- oder Bleioxydsalze in der Retorte vertreibt, so könnte man zugleich die Menge des Wassers sowohl, als auch die des Ammoniaks unmittelbar bestimmen. Man müfste zu dem Ende den Hals der Retorte mit einer Glasröhre in Verbindung bringen, welche mit Kalihydrat angefüllt ist, und diese wieder durch eine Cautschuckröhre mit einer andern Glasröhre verbinden, welche mit geschmolzenem Chlorcalcium angefüllt ist. Beide Glasröhren müssen einzeln vor dem Versuche gewogen werden. Die Gewichtszunahme, welche das Kalihydrat erhält, würde dann die Menge des Wassers, und die, welche das Chlorcalcium erhalten hätte, die Menge des Ammoniaks in dem zur Untersuchung angewandten ammoniakalischen Salze anzeigen. Es ist jedoch noch nicht durch Versuche ausgemacht, ob auf diese Weise ein genaues Resultat erhalten wird.

In einigen Fällen kann man in einem Salze die gemeinschaftliche Menge des Wassers und des Ammoniaks durch den Gewichtsverlust finden, den das Salz beim Glühen erleidet. Dies findet bei einigen Doppelsalzen statt, welche ein Ammoniaksalz mit einem andern Salze mit feuerbeständiger Base bildet. Durch Glühen verbindet sich die Säure des Ammoniaksalzes mit dem Salze mit feuerbeständiger Base zu einem sauren Salze. Es ist dies z. B. der Fall bei Doppelsalzen von phosphorsaurem oder

arseniksaurem Ammoniak mit andern phosphorsauren und arseniksauren Salzen.

Auch bei ammoniakalischen Salzen, deren Säure selbst im reinen Zustande entweder ganz feuerbeständig ist, oder doch nur durch starkes Glühen zersetzt wird, kann durch schwaches Glühen in offenen Gefäſsen der gemeinschaftliche Gehalt an Wasser und Ammoniak bestimmt werden. Dies findet statt bei den Verbindungen des Ammoniaks mit der Titansäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Antimonsäure, antimonichten Säure, Tantalsäure u. s. w. In einigen wenigen dieser Verbindungen wird beim Glühen beim Ausschlusse der Luft durch Zersetzung des Ammoniaks die Säure in eine niedrige Oxydationsstufe verwandelt.

Nach den hier angeführten Methoden werden nicht nur die Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit dem Ammoniak untersucht, sondern auch die der Wasserstoffsäuren mit dem Ammoniak. Obgleich letztere Verbindungen kein Krystallisationswasser enthalten, so wird bekanntlich doch aus diesen, wenn sie durch Basen zersetzt werden, durch den Sauerstoff derselben und den Wasserstoff der Säuren Wasser gebildet; es zeigen daher diese Verbindungen bei der quantitativen Bestimmung ihrer Bestandtheile dieselben Erscheinungen, wie die durch Sauerstoffsäuren gebildeten Ammoniaksalze.

Trennung des Wasserstoffs vom Chlor, Brom, Jod und Cyan. — Die Verbindung des Wasserstoffs mit Chlor, Brom, Jod und Cyan, oder die Chlorwasserstoffsäure, die Bromwasserstoffsäure, die Jodwasserstoffsäure und die Cyanwasserstoffsäure, werden in ihren Auflösungen in Wasser nach Methoden quantitativ bestimmt, die zum Theil im Vorhergehenden schon angegeben sind. Zur Fällung der Chlorwasserstoffsäure bedient man sich der salpetersauren Silberoxydauflösung. Auch zur Fällung der Brom-, Jod- und Cyanwasserstoffsäure kann diese angewandt werden. Wie die Verbindungen des Silbers mit Chlor, Brom und Jod ferner behandelt

werden müssen, ist schon oben, S. 166., 570. und 575., angeführt worden. Was das Cyansilber betrifft, so kann es, auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, nach dem Trocknen gewogen, und aus der Menge desselben die der Cyanwasserstoffsäure berechnet werden; es ist indessen eben so sicher, das Cyansilber durch Glühen in Silber zu verwandeln, um aus dem Gewichte desselben die Menge des Cyansilbers, und daraus das der Cyanwasserstoffsäure zu berechnen. Hierbei würde es indessen nöthig sein, dafs sich in der Auflösung, neben der Cyanwasserstoffsäure, nicht Chlorwasserstoffsäure befände. Die eben beschriebene Methode der quantitativen Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure giebt ein weit besseres Resultat als eine andere, obgleich diese häufiger angewandt wird. Nach dieser setzt man zu der wäfsrigen Cyanwasserstoffsäure erst eine Auflösung von Kali, worauf man eine Auflösung von Eisen, welche Eisenoxyd und Eisenoxydul zugleich enthält, und zuletzt noch verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzufügt; aus der Menge des entstandenen Berliner Blau's wird dann die Menge der Cyanwasserstoffsäure berechnet. Diese Methode giebt indessen immer unrichtige Resultate.

Ist Chlorwasserstoffsäure im gasförmigen Zustande mit andern Gasarten gemengt, die in Wasser fast ganz unlöslich sind, so bedient man sich des Wassers zur Absorption des Chlorwasserstoffgases, von welchem es schnell vollständig absorbirt wird. Vom Kohlensäuregas kann es noch auf die Weise getrennt werden, dafs man zu dem Gasgemenge beider, durch das Quecksilber hindurch, Stücke von Borax bringt, welche das Chlorwasserstoffgas absorbiren, hingegen auf das Kohlensäuregas nicht einwirken.

Trennung des Wasserstoffs von der Kohle. Trennung der Kohlenwasserstoffgase von andern Gasarten. — Die Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff sind theils gasförmig, theils flüssig, theils fest. Sie können oft mit einander gemengt vorkommen,

doch ist die Trennung derselben dann mit Schwierigkeiten verknüpft. Kommen die beiden gasförmigen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff, das Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle (Sumpfgas, Grubengas) und das im Maximum von Kohle (ölbildendes Gas) zusammen gemengt vor, wie dies der Fall ist bei dem Gasgemenge, das zur Erleuchtung gebraucht und durch Destillation der Steinkohlen und des Oeles erhalten wird, so trennt man sie, nach Henry (*Annales de Chimie et de Physique, T. XVIII. pag.* 72.), auf die Weise, dafs man sie mit Chlorgas behandelt. Das Chlorgas verbindet sich im Finstern nur mit dem ölbildenden Gase zu Chloräther, beim Sonnenschein verbindet es sich mit dem Sumpfgase zu Chlorwasserstoffsäure und zu Kohlensäure. Die Trennung der beiden Arten von Kohlenwasserstoffgas durch Chlor kann natürlich nur über Wasser, nicht über Quecksilber geschehen, weil durch dieses das Chlorgas absorbirt wird. Zuerst bringt man in eine graduirte Glasröhre über Wasser Chlorgas, und mifst das Volum desselben; darauf läfst man das zu untersuchende Gasgemenge, das zuvor in einer andern graduirten Glasröhre gemessen worden ist, zu dem Chlorgase steigen. Je mehr ölbildendes Gas in dem Gasgemenge enthalten ist, desto weniger Chlorgas ist nöthig, weil dann nur ein Volum desselben erfordert wird, um mit einem Volum des ölbildenden Gases Chloräther zu bilden. Damit die Wirkung des Chlors im Finstern geschehen kann, ist es am besten, über die Glasröhre ein Futteral von Pappe zu stellen. Geschieht der Versuch bei Kerzenlicht, so ist dies kaum nöthig. Wenn nun das Gemenge eine Viertelstunde gestanden hat, ist aller Chloräther abgeschieden. Es ergiebt sich dann aus der Raumverminderung das Volum des ölbildenden Gases, da dies die Hälfte vom Volum des verschwundenen Gases beträgt. Man setzt darauf das Gemenge den Sonnenstrahlen, oder blofs dem Tageslichte aus, wobei sich das Sumpfgas durch das Chlor in Chlor-

wasserstoffsäure, die sogleich vollständig vom Wasser aufgelöst wird, und in Kohlensäure verwandelt. Es geschieht die Verwandlung durch Einwirkung der Sonnenstrahlen schneller, als durch das bloſse Tageslicht. Ist bei diesem Versuche ein Uebermaaſs von Chlorgas angewandt worden, so wird nach der Zersetzung das Gas, das aus Kohlensäuregas und Chlorgas besteht, vollständig von einer Auflösung von Kali absorbirt. Dies ist nicht der Fall, wenn zu wenig Chlorgas hinzugesetzt worden ist, wodurch sich nur Kohlenoxydgas bildet, das durch Kaliauflösung nicht absorbirt wird, oder wenn in dem zur Untersuchung angewandten Gasgemenge noch andere Gasarten vorhanden waren. Es gehören vier Volum Chlorgas dazu, um ein Volum Kohlenwasserstoff im Minimum von Kohle in Kohlensäure und in Chlorwasserstoffsäure zu verwandeln. — Diese Trennungsmethode kann nicht so genaue Resultate geben, wie man bei andern Gasversuchen erhalten kann. Da der Versuch über Wasser angestellt werden muſs, so wird durch dieses Kohlensäuregas und Chlorgas aufgelöst, weshalb nicht das richtige Volum gemessen werden kann; nimmt man hingegen Wasser, das mit Chlor gesättigt ist, so bildet sich schon Chloräther, wenn das zu untersuchende und schon gemessene Gasgemenge hindurch geleitet wird. Ferner bildet sich nach Absorption des ölbildenden Gases etwas Chloräthergas, durch welches das Volum des im Finstern nicht absorbirten Gases etwas vergröſsert wird.

Entzündet man in einer Röhre, wie sie S. 647. beschrieben worden ist, ein Volum des Kohlenwasserstoffgases im Minimum von Kohle mit etwas mehr als dem doppelten Volum von Sauerstoffgas, vermittelst eines electrischen Funkens, so wird es vollständig in Wasser und Kohlensäuregas verwandelt; das sich bildende Kohlensäuregas hat ein eben so groſses Volum, wie das zur Untersuchung angewandte Kohlenwasserstoffgas. Man bestimmt nach der Zersetzung das Volum des erhaltenen

Kohlensäuregases auf die bekannte Weise vermittelst Kalihydrats, und trennt es so vom überschüssig hinzugesetzten Sauerstoffgase.

Verbrennt man auf ähnliche Weise ein Volum Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle mit etwas mehr als dem dreifachen Volum Sauerstoffgas, so verwandelt sich dies ebenfalls vollständig in Wasser und in Kohlensäuregas; das Volum des sich bildenden Kohlensäuregases beträgt dann aber doppelt so viel, als das des angewandten Kohlenwasserstoffgases. — Besteht nun ein Gasgemenge aus beiden Arten von Kohlenwasserstoffgas, so kann man durch das Volum des erhaltenen Kohlensäuregases sehr gut das Verhältnifs der beiden gemengten Gasarten finden, wenn man vorher das Volum des Gemenges genau bestimmt hat. Man bringt nach der Zersetzung Kalihydrat in das Gas, und bestimmt aus der Raumverminderung das Volum des entstandenen Kohlensäuregases, das immer mehr betragen mufs, als das Volum des zur Untersuchung angewandten Gasgemenges. Der Ueberschufs entspricht nun gerade dem Volum des im Gasgemenge enthaltenen ölbildenden Gases, wodurch sich dann das des Sumpfgases ebenfalls ergiebt. Beträgt z. B. das Gasgemenge 50 Volum, und das des erhaltenen Kohlensäuregases 80 Volum, so enthält das Gasgemenge 30 Volum vom ölbildenden Gase und 20 Volum vom Sumpfgase.

Es ist indessen gefährlich, diesen Versuch anzustellen, besonders wenn sich in dem Gasgemenge viel ölbildendes Gas befindet. Die Zersetzung desselben geschieht nämlich mit einer so gewaltsamen Verpuffung, dafs die dicksten Röhren dadurch zertrümmert werden können. Es ist daher gut, nicht viel vom Gase mit einem Male zu verpuffen, und die Glasröhre vor der Verpuffung mit einem Tuche zu umwickeln.

Enthält das Gasgemenge freies Wasserstoffgas, so bekommt man durch diesen Versuch keine genaue Resultate.

Die

Die Gasgemenge, in welchen beide Arten von Kohlenwasserstoffgas enthalten sind, können aufser diesen beiden Gasen noch freies Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Kohlensäuregas und Stickstoffgas enthalten. Solche Gasgemenge finden sich in den gasförmigen Producten der Destillation der Steinkohlen und unreiner fetter Körper, welche zur Erleuchtung angewandt werden. Die genannten Gasarten werden auf folgende Weise von einander getrennt: Man bestimmt zuerst das Volum des Gemenges über Quecksilber, und läfst durch etwas befeuchtetes Kalihydrat, das man vermittelst eines feinen Eisendrahtes durch das Quecksilber in das Gas bringt, das Kohlensäuregas absorbiren. Das Kali wird dann wieder herausgenommen, und durch die Raumverminderung das Volum des Kohlensäuregases bestimmt. Darauf bringt man Kalium in den oberen Theil der geneigten Glasröhre, und erhitzt dieses. Das Kalium verbindet sich mit dem Kohlenoxydgase, wenn es in hinreichender Menge angewandt worden ist, ohne auf die andern Gasarten zu wirken. Durch die entstandene Raumverminderung bestimmt man das Volum des Kohlenoxydgases. Ein gemessenes Volum des rückständigen Gases behandelt man darauf über Wasser im Finstern mit Chlorgas auf die Weise, wie es oben gezeigt worden ist, wodurch nur das ölbildende Gas absorbirt wird; das rückständige Gas wird dann mit Chlorgas beim Zutritt des Tageslichtes behandelt, wodurch dieses sich mit dem Sumpfgase und Wasserstoffgase verbindet. Man vermeidet hierbei den Zutritt der Sonnenstrahlen, weil durch diese eine Explosion entstehen kann, wenn sich viel freies Wasserstoffgas im Gemenge befindet. Das Sumpfgas hinterläfst Kohlensäuregas; die aus diesem Gase und dem Wasserstoffgase durch das Chlor sich bildende Chlorwasserstoffsäure wird durch das Wasser absorbirt. Das rückständige Gas schüttelt man mit Quecksilber, wodurch das freie Chlorgas absorbirt wird. Darauf läfst man auf die bekannte Weise das Kohlen-

säuregas durch Kali absorbiren, und bestimmt das Volum desselben. Hierdurch erfährt man die Menge des Sumpfgases, da das Volum desselben eben so grofs ist, als das des gebildeten Kohlensäuregases. Der Rückstand besteht aus Stickstoffgas, das nun gemessen wird; das Volum des Wasserstoffgases ergiebt sich durch den Verlust. — Es versteht sich, dafs dieses Verfahren Resultate giebt, die sich der Wahrheit nur ziemlich, und oft ziemlich entfernt nähern. Da indessen die Untersuchung solcher Gasarten fast immer nur eines technischen Zweckes wegen angestellt wird, so ist das erhaltene Resultat zu diesem Zwecke hinreichend genau.

Ist Kohlenwasserstoffgas nicht mit allen diesen Gasarten, sondern nur mit einigen derselben gemengt, so kann die Analyse auf eine einfachere Weise geschehen. Das Sumpfgas enthält gewöhnlich, aufser Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle, noch Kohlensäuregas und atmosphärische Luft, oder vielmehr Stickstoffgas und Sauerstoffgas. Das Volum des Kohlensäuregases findet man durch Absorption vermittelst Kali; das Volum des Sauerstoffgases findet man in diesem Falle am besten und hinlänglich genau durch Absorption vermittelst Phosphor, den man, nach Hinwegnahme des Kali's, in den oberen Theil der Glasröhre bringt. Läfst man dann das Kohlenwasserstoffgas sich beim Tageslicht durch Chlorgas über Wasser zersetzen, so bleibt, nach Hinwegnahme des gebildeten Kohlensäuregases und des überschüssigen Chlorgases vermittelst Kali, das Stickstoffgas übrig.

Um in den vielen Verbindungen der Kohle mit dem Wasserstoff die Menge beider zu bestimmen, ist es am besten, die Verbindung, sie mag nun fest, flüssig, oder selbst gasförmig sein, durch Verbrennen vermittelst Kupferoxyds in Wasser und Kohlensäure zu verwandeln. — Die Methode, die man dabei befolgen mufs, wird weiter unten ausführlich beschrieben werden.

Trennung des Wasserstoffs vom Phosphor.

— Die Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff, welche gasförmig sind, können am besten auf die Weise untersucht werden, dafs man sie über eine gewogene Menge von trockenem Kupferchlorid oder Schwefelkupfer leitet, während dieses sehr schwach erhitzt wird. Der Wasserstoff des Phosphorwasserstoffgases bildet dann mit dem Chlor Chlorwasserstoffgas, oder mit dem Schwefel Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht, während sich die ganze Menge des Phosphors mit dem Kupfer zu Phosphorkupfer verbindet. Aus dem Gewichte des erhaltenen Phosphorkupfers, in welchem die Menge des Kupfers bekannt ist, weil zum Versuche eine gewogene Menge von Chlor- oder Schwefelkupfer genommen wurde, berechnet man die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases. Das aus alkalischen Auflösungen und Phosphor durch Kochen bereitete Phosphorwasserstoffgas enthält immer Wasserstoffgas, das nur mit demselben gemengt ist. Das Schwefelkupfer wird indessen gar nicht vom Wasserstoffgase angegriffen, und das Chlorkupfer erst bei einer gröfseren Erhitzung, als zum Versuche erfordert wird, so wie dies auch beim gebildeten Phosphorkupfer der Fall ist.

Um das Phosphorwasserstoffgas vom beigemengten Wasserstoffgase zu trennen und die Menge des letzteren zu bestimmen, bedient man sich einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder von Quecksilberchlorid, welche das Phosphorwasserstoffgas absorbiren und das demselben beigemengte Wasserstoffgas hinterlassen. In diesen Fällen mufs man die Gase über Wasser behandeln. Soll es über Quecksilber geschehen, so mufs man dazu eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd anwenden, durch welche indessen die Phosphorwasserstoffgase weit langsamer zersetzt werden, als durch die Auflösungen der genannten Salze.

Trennung des Wasserstoffs vom Schwefel. — Die gasförmige Verbindung des Schwefels mit dem

Wasserstoff, das Schwefelwasserstoffgas, wird seiner Menge nach auf eine Weise bestimmt, die schon oben, S. 358., angegeben ist. Will man das Volum desselben in einem Gasgemenge bestimmen, so kann man es durch mehrere Substanzen vollständig absorbiren lassen. Am besten geschieht dies auf dieselbe Weise, wie beim Kohlensäuregase, vermittelst eines Stückes befeuchteten Kalihydrats, welches man an einem dünnen Eisendrahte durch das Quecksilber in das Gasgemenge bringt; das Schwefelwasserstoffgas wird vollständig dadurch absorbirt.

Sind indessen in dem Gemenge noch andere Gase, welche ebenfalls vollständig durch das Kalihydrat absorbirt werden, wie z. B. Kohlensäuregas, oder einige gasförmige Säuren, so bedient man sich zur Absorption des Schwefelwasserstoffgases des stark mit Essigsäure befeuchteten essigsauren Bleioxyds; man kann statt dessen auch eine concentrirte Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher Essigsäure gesetzt worden ist, anwenden. Hiervon wird das Kohlensäuregas nicht absorbirt. — Eine andere zweckmäfsigere Methode der Trennung des Schwefelwasserstoffgases von dem Kohlensäuregase hat Gay-Lussac angegeben (*Annales de Chimie et de Physique, T. LXIII. pag.* 333.). Nachdem man das Gemenge beider gemessen hat, nimmt man einen Glasstab, der etwas länger ist, als die eingetheilte Glasröhre, in welcher die Gase enthalten sind. Ungefähr den dritten Theil seiner Länge überzieht man den Glasstab mit Kleister, wälzt ihn darauf in fein gepulvertes Mangansuperoxyd, das auf dem Kleister haften bleibt, und bringt das überzogene Ende des Glasstabes in die Glasröhre. In einigen Minuten ist das Schwefelwasserstoffgas vollständig absorbirt. Wenn zu viel Schwefelwasserstoffgas vorhanden ist, kann man den Glasstab herausziehen, ihn von Neuem überziehen, und ihn zum zweiten Male in die Glasröhre bringen. Das Kohlensäuregas bleibt zurück und kann seinem Volum nach bestimmt werden.

Ist Chlorwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas im Gemenge enthalten, so könnte man sich zur Trennung einer sehr kleinen Menge von Wasser bedienen, welche das Chlorwasserstoffgas leicht auflöst, das Schwefelwasserstoffgas aber nur in einer weit geringeren Menge aufnimmt. Da indessen das Schwefelwasserstoffgas auch nicht unlöslich in Wasser ist, so bedient man sich am besten des Borax zur Trennung beider Gasarten, dessen Gebrauch von Cluzel (*Annales de Chimie, T. LXXXIV. pag.* 110.) vorgeschlagen ist. Dieser absorbirt langsam das Chlorwasserstoffgas, wenn man ihn auch in Stücken anwendet. Da der Borax nur alle stark sauren Gase absorbirt, so kann man sich desselben auch zur Trennung des schweflichtsauren Gases vom Kohlensäuregase bedienen; doch ist die Methode, beide Gasarten durch braunes Bleioxyd auf die Weise zu trennen, wie es oben, S. 489., gezeigt worden ist, dieser vorzuziehen (S. Nachträge).

Bei allen Versuchen mit Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber mufs berücksichtigt werden, dafs dieses Gas schon in der Kälte durch das Quecksilber langsam zersetzt wird, indem dieses Schwefel aufnimmt und Wasserstoffgas zurückläfst; das Volum bleibt dabei unverändert.

Wenn sich Schwefelwasserstoff in einer Flüssigkeit aufgelöst befindet, so ist es am besten, die Menge desselben auf die Weise zu bestimmen, dafs man zu der Flüssigkeit die Auflösung von einem metallischen Oxyde setzt, mit welchem der Schwefelwasserstoff ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Man kann sich hierzu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder von Kupferchlorid bedienen; weniger gut ist es, essigsaures Bleioxyd hierzu anzuwenden. Hat man das Schwefelmetall abgesondert, so thut man wohl, das erhaltene Schwefelsilber oder Schwefelkupfer vollständig durch rauchende Salpetersäure zu oxydiren. Die entstandene Schwefelsäure wird dann durch ein Baryterdesalz als schwefelsaure Baryterde gefällt; man bestimmt das Gewicht der-

selben und berechnet daraus die Menge des Schwefelwasserstoffs. — Diese Methode ist in jeder Hinsicht der vorzuziehen, nach welcher aus dem Gewichte des Schwefelmetalles die Menge des Schwefelwasserstoffs berechnet wird. Denn bei Gegenwart von Chlormetallen könnte durch die salpetersaure Silberoxydauflösung zugleich mit dem Schwefelsilber auch Chlorsilber gefällt werden; man würde dies zwar durch Zusatz von Ammoniak verhindern können, doch könnten hierdurch wieder andere Stoffe niedergeschlagen werden. Wie man sich dieser Methode bedienen mufs, um das Schwefelwasserstoffgas in einem Mineralwasser zu bestimmen, ist oben, S. 642., angeführt worden.

Trennung des Wasserstoffs vom Selen und Tellur. — Die gasförmigen Verbindungen des Selens und des Tellurs mit dem Wasserstoff haben mit dem Schwefelwasserstoffgase viel Aehnlichkeit, so dafs sie auf ähnliche Weise, wie dieses, von anderen Gasarten getrennt und ihrer Menge nach bestimmt werden können.

Analyse der organischen Substanzen. — Es bleibt nun noch übrig, von der quantitativen Bestimmung der festen, flüssigen und auch der gasförmigen wasserstoffhaltigen Substanzen zu reden, die aufser Wasserstoff noch Kohle und Sauerstoff, oder auch Kohle, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Es sind dies die sogenannten organischen Substanzen. Die Kenntnifs der Zusammensetzung derselben hat besonders in neueren Zeiten ein grofses wissenschaftliches Interesse erhalten.

Es kann in diesem Handbuche nicht von der Zerlegung der organischen Körper in ihre sogenannten näheren Bestandtheile die Rede sein, sondern nur erörtert werden, wie man sie in ihre sogenannten entfernteren Bestandtheile am genauesten zerlegt. Dies geschieht auf die Weise, dafs man die elementaren Stoffe oxydirt; der Wasserstoff wird in Wasser, und die Kohle in Kohlensäure verwandelt und als Kohlensäuregas bestimmt; nur

der Stickstoff wird dabei nicht oxydirt, sondern als Stickstoffgas erhalten. Hat man die Menge des gebildeten Wassers und die des Kohlensäuregases gewogen, und das Volum des erhaltenen Stickstoffgases gemessen, so kann man daraus die Zusammensetzung der zur Untersuchung angewandten Substanz finden, wenn man, wie dies fast immer am besten geschieht, den Sauerstoffgehalt aus dem Verluste bestimmt.

Die Analyse der Substanzen, welche keinen Stickstoff enthalten, ist einfacher, als die der stickstoffhaltigen; auch giebt erstere weit genauere Resultate, als die der letzteren. Besonders schwierig ist die Bestimmung des Stickstoffgehalts bei den Substanzen, deren Stickstoffgehalt sehr gering ist.

Gay-Lussac und Thénard, so wie Berzelius, bedienten sich früher zu der Verbrennung der organischen Substanzen des chlorsauren Kali's, welches indessen jetzt nicht mehr angewandt wird. Es wurde die zu untersuchende Substanz damit zusammengemengt und geglüht, wobei sich die einzelnen Bestandtheile durch das aus dem chlorsauren Kali frei werdende Sauerstoffgas oxydirten. Gay-Lussac und Thénard, welche die ersten genauen Analysen in dieser Art anstellten, wandten hierbei ein sehr sinnreich von ihnen erdachtes Instrument an (*Recherches physico-chimiques*, *T. II. pag.* 269.). Da man indessen bei dieser Methode das entstehende Wasser nicht unmittelbar wägen kann, sondern das Gewicht desselben aus dem Verluste bestimmen mufs, so läfst sich auf diese Weise der Wasserstoffgehalt der Substanz mit weit minderer Genauigkeit bestimmen, als durch Wägen des gebildeten Wassers. Es haben daher die Erfinder selbst sich später dieses Instrumentes nicht mehr bedient.

Berzelius bediente sich zuerst gläserner Verbrennungsröhren, in welchen er die organischen Substanzen entweder allein, oder häufiger an eine Base, gewöhnlich an Bleioxyd gebunden, früher durch chlorsaures Kali, ge-

mengt mit dem **10**- bis 12fachen vom Chlornatrium, später, nach Gay-Lussac's Vorschlag, durch Kupferoxyd verbrannte, worauf er das Gewicht des gebildeten Wassers und der Kohlensäure bestimmte.

Th. v. Saussure wandte zu den Analysen stickstofffreier Körper, statt des chlorsauren Kali's oder des Kupferoxyds, das Sauerstoffgas an. Da dieses sein Volum nicht ändert, wenn es sich in Kohlensäuregas verwandelt, so kann man hier aus der Raumverminderung nach der Verbrennung auf den Gehalt an Wasserstoff schliefsen.

Prout (*Philosophical Transactions* 1827, *part. II. pag.* 355.) und Hermann (Poggendorff's Annalen, Bd. XVIII. S. 368.) bedienten sich zu diesen Analysen eines Apparates, in welchem die zu untersuchenden Substanzen mit Kupferoxyd verbrannt werden, und der zugleich ein bestimmtes Volum von Sauerstoffgas enthielt, welches nachher über das Kupferoxyd hin und her geleitet wurde, so dafs wiederum alles durch die organische Substanz reducirte Kupfer sich in Oxyd verwandelte. Enthält eine Substanz Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnifs, um Wasser zu bilden, so wird das Volum des angewandten Sauerstoffgases nicht verändert; ist Sauerstoff im Ueberschusse, so ist das Volum des Sauerstoffgases nach dem Versuche gröfser; ist hingegen Wasserstoff im Ueberschusse, so ist es kleiner. — Ein sehr guter Apparat, nach einem ähnlichen Princip, ist auch von Brunner (Poggendorff's Annal., Bd. XXVI. S. 497.) beschrieben worden.

Die Einrichtung indessen, welche jetzt wohl von den meisten Chemikern für die Elementaranalyse organischer Substanzen angenommen worden ist, und welche sich, nach dem Urtheil derselben, als die einfachste und daher beste, bequemste und zweckmäfsigste nun schon seit geraumer Zeit bewährt hat, ist die von Liebig. Nach keiner andern kann sie vielleicht mit geringeren Umständen,

in kürzerer Zeit und mit gröfserer Genauigkeit ausgeführt werden. Ich werde mich daher, einige unwesentliche Modificationen abgerechnet, nur auf die Beschreibung seines Apparates ausführlicher einlassen.

Der Gang der Untersuchung ist ein anderer, wenn die zu untersuchende Substanz blofs aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, oder wenn sie aufser diesen noch Stickstoff enthält. Es soll zuerst von der Analyse der stickstofffreien organischen Substanzen geredet werden.

Die organischen Substanzen, welche der Analyse unterworfen werden, sind theils im festen, theils im flüssigen Zustande; theils sind sie sehr, theils gar nicht flüchtig.

Sind sie im festen Zustande und nicht sehr flüchtiger Natur, so wendet man zur Untersuchung eine Menge an, die in den meisten Fällen das Gewicht eines halben Grammen nicht übersteigt, in vielen noch geringer sein kann. Ist hingegen der Wasserstoffgehalt, und besonders der Gehalt an Kohle in der zu untersuchenden Substanz sehr gering, so werden in diesen besonderen Fällen gröfsere Mengen, bisweilen sogar 2 bis 3 Grammen, zur Untersuchung angewandt. Hat die Substanz die Eigenschaft einer Säure, und verbindet sie sich mit feuerbeständigen unorganischen Basen nach bestimmten Verhältnissen, so wählt man eine salzartige Verbindung der Substanz zur Untersuchung (nur nicht die mit einem feuerbeständigen Alkali oder einer alkalischen Erde), nachdem man in derselben auf eine Art, welche weiter unten entwickelt werden soll, genau die Menge der organischen Substanz bestimmt hat.

Die wichtigste Bedingung ist, die organische Substanz in dem höchsten Grade der Reinheit anzuwenden. Die wichtigste Verunreinigung, von welcher namentlich die pulverförmigen organischen Substanzen, wie fast alle Pulver überhaupt, am schwersten zu befreien sind, ist hygroscopische Feuchtigkeit. Man mufs die Substanz zum

höchsten Grade der Trockenheit bringen, oder wendet man sie mit einem bestimmten Wassergehalte an, so mufs aufser diesem kein hygroscopisches Wasser vorhanden sein.

Es ist schon im Vorhergehenden, S. 596. u. d. f., ausführlich erwähnt worden, auf welche Weise man in Substanzen den Wassergehalt bestimmt, und wie dieselben von ihrem hygroscopischen Wasser zu befreien sind. Behält eine organische Substanz, wie dies sehr häufig der Fall ist, sehr hartnäckig Wasser, so kann dies in den meisten Fällen durch einen lange anhaltenden Strom von trockener, besonders aber von trockener heifser Luft vollkommen entfernt werden. Man wendet dazu einen Apparat an, wie er S. 603. beschrieben worden ist. Man mufs hierbei alle Aufmerksamkeit anwenden, und nichts unterlassen, bis man die vollkommenste Ueberzeugung erhalten hat, dafs der Zweck der völligen Austrocknung erreicht ist. Man sieht dies, wenn sich im Anfange der Röhre *D*, und unmittelbar vor derselben (S. 604.), kein Wasser mehr verdichtet. Wenn man den Apparat mit der auszutrocknenden Substanz gewogen hat, so setzt man so lange das Austrocknen fort, bis er bei zwei hinter einander erfolgten Wägungen nichts an Gewicht verloren hat.

Um noch bestimmter von der vollkommenen Trokkenheit der Substanz überzeugt zu sein, schüttet man eine kleine Menge derselben, nachdem sich ihr Gewicht nicht mehr verändert hat, in ein langes, schmales, vollkommen trocknes Reagensglas, und setzt sie, vermittelst der Flamme einer kleinen Spirituslampe, einer höheren Temperatur aus, die aber doch nicht so hoch sein darf, dafs dadurch eine Zersetzung erfolgt. Bemerkt man durchaus nicht den kleinsten Beschlag von Wasser, so kann man ziemlich von der völligen Trockenheit der Substanz überzeugt sein; im entgegengesetzten Falle mufs das Wasserbad, oder das Chlorcalciumbad mit einem Bade vertauscht wer-

den, durch welches man eine höhere Temperatur erreichen kann, wie z. B. mit einem Sandbade, und mufs mit dem Darüberleiten der trockenen Luft fortfahren.

Fette und harzige Körper, letztere selbst im fein gepulverten Zustande, ziehen keine Feuchtigkeit an, und diese Substanzen können daher mit besonderer Genauigkeit abgewogen werden.

Nach dem vollständigen Trocknen der Substanz erst wägt man die Quantität davon ab, die zur Untersuchung verwendet werden soll. Dies kann am besten in einem nicht zu kleinen, aber dünnen und daher leichten Platintiegel mit aufgelegtem Deckel geschehen, der vorher genau tarirt worden ist. Wenn der Deckel des Tiegels gut pafst, so ändert die Substanz während der kurzen Zeit des Abwägens ihr Gewicht nicht.

Die Substanz wird, wenn es sein kann, immer im gepulverten Zustande angewendet. Das Pulver wird darauf innig mit ungefähr 30 bis 40 Grammen fein zerriebenem und vorher durchgeglühtem Kupferoxyd gemengt und in eine Glasröhre gethan. Man wählt dazu eine Röhre von starkem, schwer schmelzbarem, bleifreiem und gut abgekühltem Glase, welches eine starke Rothglühhitze, ohne zu schmelzen, ertragen kann, und bei nicht zu unvorsichtigem und zu starkem Erwärmen und nachherigem Erkalten nicht springt. Im östlichen Deutschland, wo man sich fast allgemein des Kaliglases bedient, kann man Glasröhren von dieser Art weit leichter erhalten, als im westlichen Deutschland, in Frankreich und in England, wo Natronglas angewandt wird. Die Röhre *a* hat eine Länge



von ungefähr 18 bis 20 Zoll, und einen Durchmesser von 4 bis 5 Linien. Sie ist an dem einen Ende zu einer in die Höhe stehenden Spitze *b* ausgezogen.

Nach dem Mengen wird die Röhre nach und nach

stark erhitzt, wodurch der Wasserstoffgehalt der Substanz in Wasser, und der Kohlegehalt derselben in Kohlensäure, vermittelst des Sauerstoffs des Kupferoxyds, verwandelt wird. Dies wird dafür zum Theil zu Oxydul, zum Theil zu Metall reducirt. Das erzeugte Wasser und die Kohlensäure werden gewogen und aus dem Gewichte der Gehalt an Wasserstoff und an Kohle in der Substanz berechnet. Der Gehalt an Sauerstoff in derselben findet sich durch den Verlust.

Die Verbrennungsröhre mufs, ehe man das Gemenge hineinschüttet, vollkommen rein und trocken gemacht worden sein. Zu diesem Ende wird sie mit einem dicken und starken Drahte, um welchen man an einem Ende Löschpapier gewickelt hat, gut ausgewischt; man macht sie darauf heifs, und indem man eine lange engere Röhre bis an das Ende der Verbrennungsröhre steckt, und vermittelst derselben Luft mit dem Munde herauszieht, werden die letzten Spuren der Feuchtigkeit weggenommen.

Ehe man die Substanz zur Untersuchung abwägt, wird das Kupferoxyd, das zur Verbrennung dienen soll, frisch durchgeglüht. Man nimmt so viel davon, dafs es für sich allein beinahe, aber nicht ganz vollständig den Raum der Röhre ausfüllt. Man thut es in zwei kleine Porcellantiegel, und glüht es auf zwei Spirituslampen mit doppeltem Luftzuge stark aus. Man setzt diese Tiegel, wenn man sie noch warm von den Lampen nimmt, auf zwei passende Zuckergläser, in welche man etwas Quecksilber gegossen hat, und die in einer Schale mit concentrirter Schwefelsäure stehen, worauf man über diese eine Glocke stellt. Auf diese Weise verhindert man, indem man das Kupferoxyd in einer ganz trockenen Atmosphäre erkalten läfst, dafs es Feuchtigkeit anzieht.

Von dem beinahe völlig erkalteten Oxyde nimmt man etwas und mengt es sehr innig mit der unter der Zeit abgewogenen Substanz in dem Platintiegel selbst, indem man es mit einem glatten Glasstabe sehr gut zu-

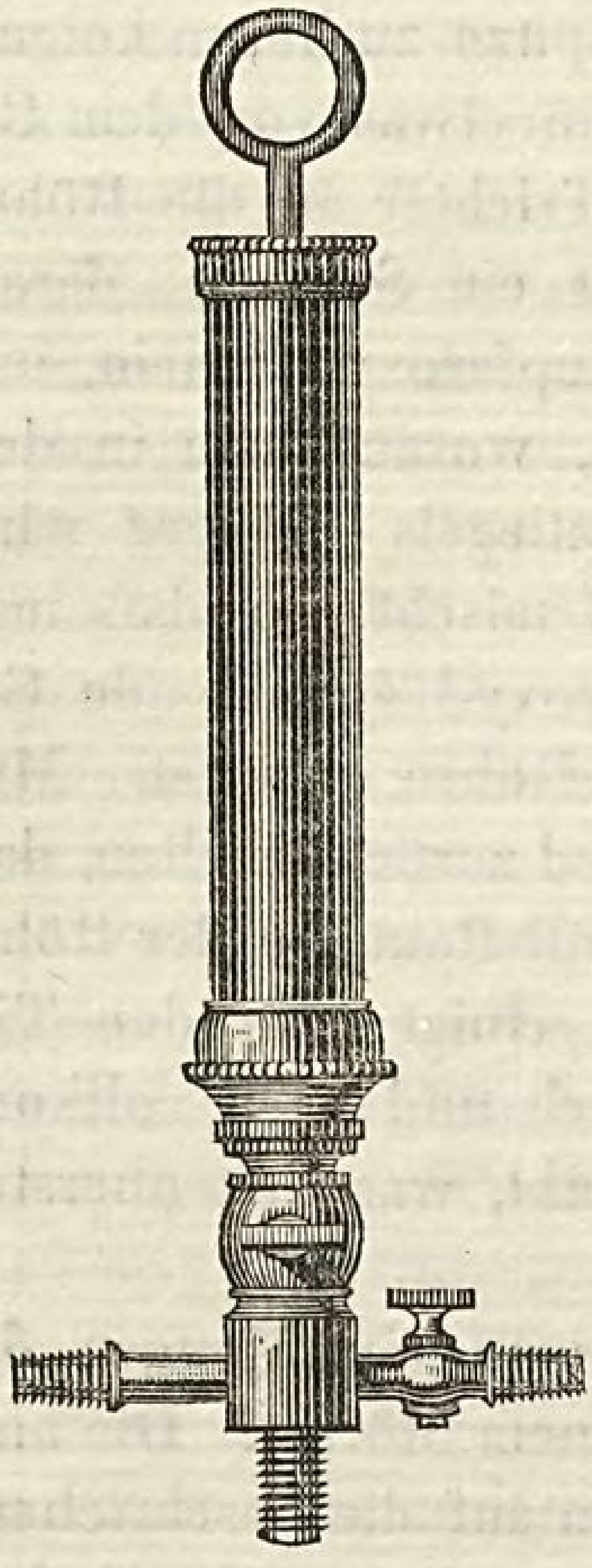
sammenrührt. Bei weifsen Substanzen kann man leicht sehen, wenn die Mengung vollendet ist. Man setzt darauf nach und nach mehr Kupferoxyd hinzu, und zwar so viel, als man in den Platintiegel bringen kann, so aber, dafs man es noch gut und innig mit dem frühern Gemenge mengen kann.

Unterdessen hat man die Verbrennungsröhre senkrecht zwischen die Backen eines Halters geklemmt, und einen kleinen Trichter mit möglichst weitem und kurzem Halse darauf gestellt. Durch denselben schüttet man zuerst so viel reines und noch warmes Kupferoxyd, dafs es ungefähr einen halben Zoll Raum in dem unteren Theile einnimmt. Damit es nicht in die Spitze *b* falle, und den Raum derselben erfülle, bringt man vor dem Einschütten des Kupferoxyds etwas durchgeglühtes dünnes Kupferblech so in die Röhre, dafs es vor der Spitze zu liegen kommt. Ueber das Kupferoxyd schüttet man etwas von dem Gemenge im Platintiegel durch den Trichter in die Röhre, doch verhütet man dabei möglichst ein Stäuben; darauf bringt man etwas weniges reines Kupferoxyd hinein, und dann wieder etwas vom Gemenge, worauf man in dem Maafse, dafs der Inhalt des Platintiegels geringer wird, zu demselben wieder Kupferoxyd mischt, so dafs man zuletzt das reine, sehr viel Kupferoxyd enthaltende Gemenge durch den Trichter in die Röhre schüttet. Man mufs so viel von reinem Kupferoxyd zurückbehalten, dafs es ungefähr etwas mehr als einen Zoll Raum in der Röhre einnehmen kann. Mit demselben reinigt man den Tiegel, so wie auch den Trichter, nach und nach vollkommen, so dafs noch etwas übrig bleibt, was den obersten Theil der Röhre einnimmt.

Auf diese Weise vermeidet man ein Mengen der Substanz mit dem Kupferoxyd in einem Mörser. Die meisten organischen Substanzen können auf die beschriebene Weise innig genug mit dem Kupferoxyd gemengt werden. Ist indessen eine noch innigere Mengung durchaus noth-

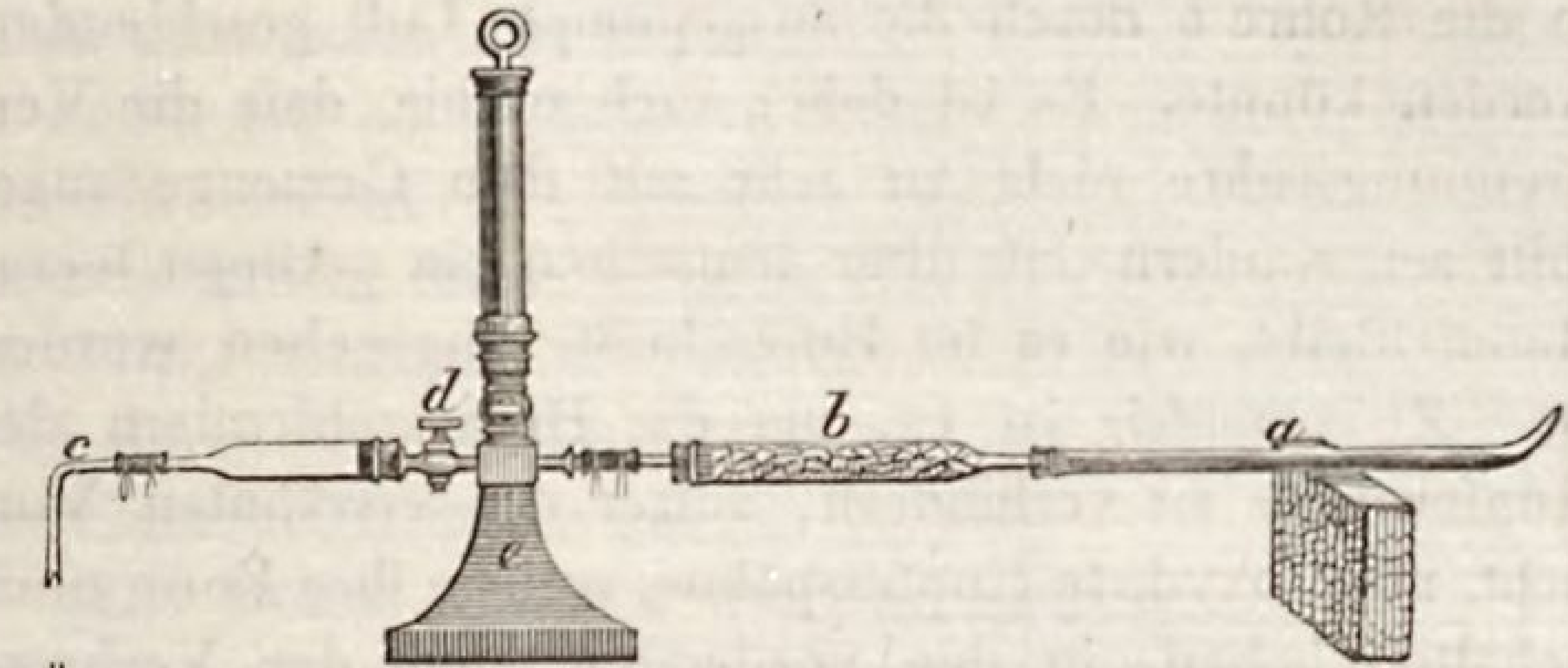
wendig, wie dies gar nicht selten der Fall, so geschieht diese in einem Agatmörser, der vorher etwas erwärmt worden ist. In diesen bringt man zuerst etwas Kupferoxyd, und reibt dies mit der ganzen Menge der organischen Substanz so innig wie möglich zusammen, worauf man nach und nach alles Oxyd hinzufügt, was mit der Substanz gemischt werden soll. Nachdem in die Röhre, wie zuvor, eine $\frac{1}{2}$ Zoll hohe Schicht Oxyd gebracht worden, schüttet man das Gemenge in dieselbe; worauf man den Tiegel und den Mörser mit dem noch übrig gebliebenen Oxyd reinigt, welches man als oberste Schicht in die Röhre bringt.

Weil während des Mengens, besonders wenn dasselbe langsam geschehen ist, Spuren von Feuchtigkeit von dem Gemenge angezogen werden könnten, da gerade das Kupferoxyd leichter als sehr viele andere pulverförmige Körper hygroscopische Feuchtigkeit anzieht, wodurch der Wasserstoffgehalt der Substanz zu hoch ausfallen würde, so bedient man sich zur Entfernung derselben einer kleinen Handluftpumpe, die von Gay-Lussac erfunden ist (Poggendorff's Annalen, Band XXVI. S. 330.). Sie ist, in beistehender Figur im Drittel der natürlichen Gröfse abgebildet, mit gewöhnlichen Blasenventilen versehen, und endigt unten in eine starke Schraube zum Festschrauben beim Gebrauche.



Die Pumpe wird in Verbindung mit der auszutrocknenden Verbrennungsröhre *a*, welche vermittelst eines wohlschlie-

fsenden Korkes mit einer, mit Chlorcalcium angefüllten Glasröhre *b* verbunden ist, auf die Weise in Verbindung gesetzt, wie es beistehende Figur zeigt. Die Röhre *b* ist



durch eine Cautschuckröhre an die Pumpe befestigt. An beiden Enden ist vor das Chlorcalcium etwas Baumwolle gesteckt. *c* ist eine etwa 30 Zoll lange Glasröhre, oben mittelst eines kurzen, weiten Röhrenstücks an die Pumpe befestigt und unten in Quecksilber tauchend. Sie hat keinen andern Zweck, als sich durch das Steigen des Quecksilbers zu versichern, dafs alle Cautschuck- und Korkverbindungen richtig schliefsen, und wird entfernt, sobald die Pumpe in Thätigkeit gesetzt wird. Man kann sie selbst ganz entbehren, indem man nach einiger Uebung schon aus der Leichtigkeit, womit nach geschehener Auspumpung beim Oeffnen des Hahnes *d* die Luft eindringt, das vollkommene Schliefsen aller Verbindungen beurtheilen kann.

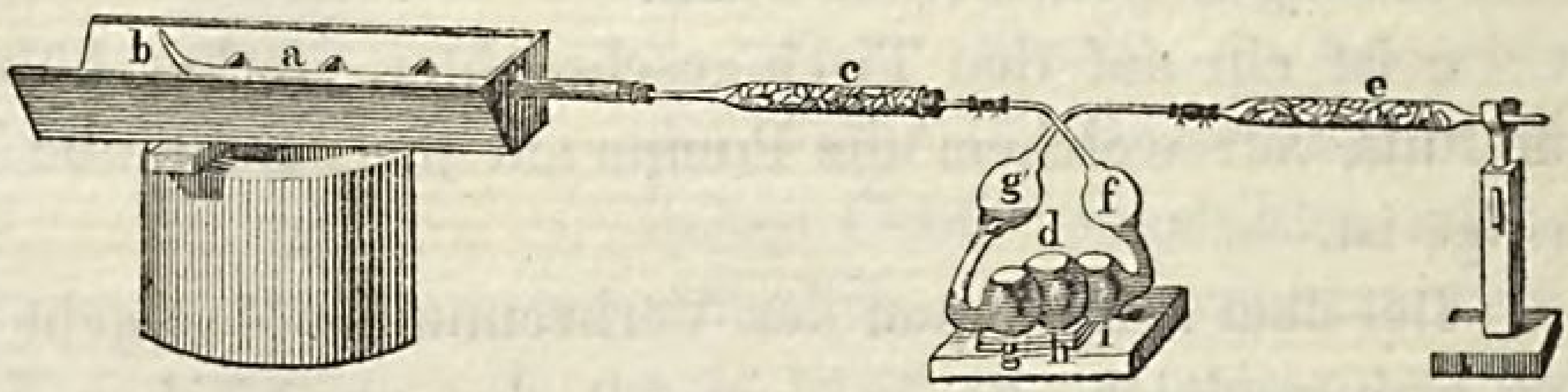
e ist ein auf den Tisch geschraubter, starker hölzerner Fufs, auf welchem die Pumpe mit ihrer Schraube befestigt ist.

Bei dem Auspumpen der Verbrennungsröhre geht mit der Luft zugleich die in dem mit der organischen Substanz gemengten Kupferoxyd enthaltene Feuchtigkeit fort, von welcher nach und nach die letzte Spur entfernt wird, indem man durch wiederholtes Auspumpen und Oeffnen des Hahnes *d* Luft wieder zuläfst, die durch Chlorcalcium getrocknet worden ist.

Bei dem Auspumpen mufs besonders im Anfange mit Vorsicht verfahren werden, indem durch ein zu plötzliches und heftiges Pumpen Kupferoxyd aus der Röhre *a* in die Röhre *b* durch die ausgepumpte Luft geschleudert werden könnte. Es ist daher auch nöthig, dafs die Verbrennungsröhre nicht zu sehr mit dem Gemenge angefüllt sei, sondern dafs über demselben ein geringer leerer Raum bleibt, wie es im Holzschnitte angegeben worden ist. Zweckmäfsig ist es, um das Herausschleudern des Kupferoxyds zu verhindern, aufser der erwähnten Vorsicht, noch oxydirte Kupferspähne, welche ihre Form noch behalten haben, in den vordersten Theil der Verbrennungsröhre zu bringen.

Es ist einleuchtend, dafs man bei Substanzen, bei denen man durch die Wärme keinen Verlust zu befürchten hat, die Austreibung der Feuchtigkeit sehr befördern kann, wenn man die Verbrennungsröhre in ein Blechrohr mit heifsem Wasser oder Sande steckt.

Wenn man die hygroscopische Feuchtigkeit aus der Verbrennungsröhre *a* entfernt hat, wird dieselbe durch einen Kork mit einer Röhre *c* mit geschmolzenem Chlorcalcium schnell verbunden, und nachdem die Verbrennungsröhre in einen kleinen Verbrennungsofen gelegt worden ist, wird die Röhre *c* mit einem Apparate *d*, welcher



eine sehr concentrirte Auflösung von Kalihydrat zur Absorption der Kohlensäure enthält, in Verbindung gesetzt. *e* ist eine Röhre mit geschmolzenem Kalihydrat, welche, wie weiter unten noch erörtert werden wird, in den meisten Fällen nicht angewandt zu werden braucht. Alle

Ver-

Verbindungen der Röhren sind mit Cautschuckröhren bewerkstelligt. — Der kleine Verbrennungsofen besteht aus Eisenblech; er ist hinten offen, und die Verbrennungsröhre geht durch ein Loch in der vordern Wand. Er ist unten mit einem Roste versehen; die Röhre liegt auf aufrecht stehenden kleinen Eisenblechen, welche Einschnitte haben, damit sie sicher liegen kann. Die Lage des Ofens ist nicht eine vollkommen horizontale, sondern durch eine kleine Unterlage wird derselbe, wie es die Figur zeigt, etwas geneigt gestellt.

Die Röhre *c* ist, so wie der Apparat mit der Kaliauflösung, genau gewogen. Letzterer hat gewöhnlich das Gewicht von 30 bis 40 Grammen; man kann sich also zur Wägung desselben der feinen Waage bedienen, die man zu Wägungen bei analytischen Versuchen immer gebraucht. — Die zum Versuche anzuwendende Kalilösung mufs aus reinem Kalihydrat bereitet und sehr concentrirt sein, weil sonst die Auflösung beim Durchströmen von Gas schäumt.

Wenn der Apparat eingerichtet ist, fängt man an vorsichtig die Verbrennungsröhre zu erhitzen, indem man glühende Kohlen, von der Gröfse einer grofsen Wallnufs, in den kleinen Ofen legt. Es wird zuerst der Theil, welcher der Röhre mit Chlorcalcium am nächsten ist, zum Glühen gebracht, indem man ihn mit Kohlen bedeckt, und beständig glühend erhalten, während die übrigen Theile der Röhre nach und nach auf gleiche Weise erhitzt werden. Wenn man anfängt das vordere Kupferoxyd zu erhitzen, schützt man das dahinter liegende Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd gegen die Wärme vermittelst eines kleinen Stückes von Eisenblech, das einen Ausschnitt hat, welcher um die Verbrennungsröhre pafst. Solchen Schirm von Eisenblech wendet man beständig bei diesen Verbrennungen an, wenn man einen Theil der Röhre zum Glühen bringen will, ehe der daneben sich befindende Theil stark erhitzt werden soll.

Je langsamer man mit der Erhitzung fortschreitet, desto vollkommener geschieht die Oxydation der organischen Substanz, desto langsamer entwickelt sich die Kohlensäure, und desto genauer wird das Resultat des Versuchs. Hat man durch zu starke Hitze eine zu starke Gasentwickelung bewirkt, so kann man diese durch Wegnahme einiger glühender Kohlen mildern; doch mufs man hierbei vorsichtig sein, da durch Wegnahme zu vieler Kohlen die Hitze plötzlich so gemindert werden könnte, dafs die Kaliflüssigkeit in die Chlorcalciumröhre steigt.

Man mufs ferner auch die Vorsicht gebrauchen, glühende Kohlen um die Spitze *b* der Verbrennungsröhre zu legen, wenn man den der Chlorcalciumröhre zunächst liegenden Theil zum Glühen gebracht, das Gemenge selbst aber noch nicht erhitzt hat. Wird letzteres erhitzt, wenn die Spitze *b* und das zunächst liegende Kupferoxyd kalt sind, so könnten in dieser Spitze, besonders wenn die zu untersuchende Substanz flüchtig ist, sich Theile derselben sublimiren, die schwer daraus zu vertreiben sein würden.

Es wird bei kleinen Mengen der angewandten Substanz zur vollständigen Verbrennung derselben die Zeit von ungefähr einer Stunde erfordert; gewöhnlich indessen, besonders wenn die organische Substanz viel Wasserstoff und Kohle enthält, wird längere Zeit dazu gebraucht. Ist das Glas der Verbrennungsröhre nicht von sehr schwer schmelzbarer Beschaffenheit, so ist es gut, den Luftzug im Ofen zu mildern, indem man denselben auf Steine setzt, so dafs der Rost unmittelbar auf diesen steht.

Im Anfange des Versuches steht die Kaliauflösung in dem Apparate, in welchem das Kohlensäuregas aufgefangen werden soll, wie es in vorstehender Figur gezeichnet ist. Sobald das Gas in die Kugel *f* eintritt, steigt die Flüssigkeit in der gegenüberstehenden Kugel bis *g'*; jede einzelne Gasblase begiebt sich zuerst in die Kugeln

g, *h* und *i*, und hat alsdann noch den Widerstand zu überwinden, welchen die Flüssigkeitssäule in der Kugel *g'* ihrem Entweichen entgegensetzt.

Sobald die Verbrennung anfängt, wird der Apparat in die abgebildete Lage durch Unterlegen eines Stückchens Holz gebracht, und zwar so, dafs, sobald eine Gasblase bei *g'* heraustritt, sie eine gewisse Menge der Flüssigkeit mit in die Kugel nimmt, die aber jedesmal wieder in die horizontale Röhre herabfällt.

Bei der Verbrennung eines nicht stickstoffhaltigen Körpers steigt, sobald alle atmosphärische Luft durch das Kohlensäuregas vertrieben worden ist, die Flüssigkeit bis in *g'*, und hält sich dort die ganze Dauer des Versuches über unverändert, indem alles Gas auf das Vollständigste absorbirt wird.

Das durch Oxydation des Wasserstoffs entstandene Wasser wird von dem Chlorcalcium in der Röhre *c* aufgenommen. Ist in der organischen Substanz der Wasserstoffgehalt, und daher auch die Menge des erzeugten Wassers bedeutend, so ist es nothwendig, der Röhre diese Gestalt zu geben.

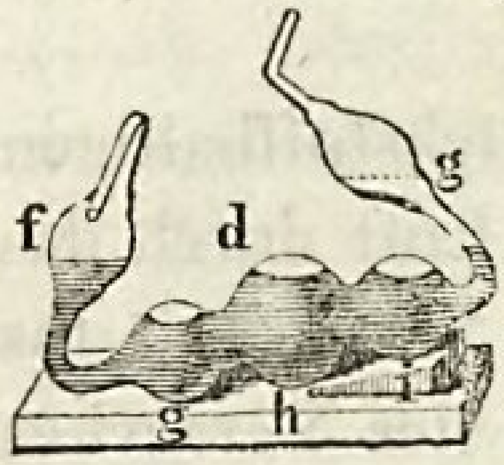


In der Kugel sammelt sich dann fast alles Wasser an, welches sonst durch die ganze Röhre, und vielleicht noch zum Theil aus derselben fliefsen könnte. Während der Operation treibt man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe sorgfältig das Wasser, das sich am Ende der Verbrennungsröhre vor der Röhre mit Chlorcalcium angesetzt hat, in letztere, was bei gehöriger Vorsicht sehr gut möglich ist, ohne den Kork anzubrennen. Dieser Kork übrigens, welcher die Chlorcalcium- mit der Verbrennungsröhre verbindet, mufs von guter Beschaffenheit sein. Er mufs vorher mit einem leichten Hammer weich geklopft werden, wodurch er elastischer wird. Er mufs, damit er luftdicht halte, nur mit einiger Mühe in die Mündung der Verbrennungsröhre gebracht werden können; durch seine weiche Beschaffenheit hat man nicht zu

45 *

fürchten, dafs beim Eindrücken desselben die Röhre zerspringe.

Die Verbrennung ist vollendet, wenn die Gasentwickelung aufhört. Hört sie auf einmal auf, so ist die Verbrennung vollkommen; wird sie hingegen zuletzt sehr langsam, und dauert sehr lange fort, so war wahrscheinlich die organische Substanz nicht sehr vollkommen mit dem Kupferoxyde gemengt worden.



Sobald der Versuch beendet ist, steigt die Flüssigkeit in die Kugel *f*, indem die darin enthaltene Kohlensäure von der Kaliauflösung absorbirt wird; sie würde nach und nach in die Röhre *c*, welche das Chlorcalcium enthält, und endlich in die Verbrennungsröhre *a* steigen. Um aber dies zu verhindern, kneipt man, sobald sie in die Kugel *f* bis zu einer gewissen Höhe gestiegen ist, die Spitze *b* der Verbrennungsröhre mit einer Zange ab, worauf die Flüssigkeit wieder in die horizontale Lage herabfällt. Um nun die in der Verbrennungsröhre *a*, und die in *c* noch zurückbleibende Kohlensäure zu erhalten, zieht man mit den trockenen Lippen eine kurze Zeit eine gewisse Menge der Luft durch die Kalilösung hindurch, von welcher die derselben beigemengte Kohlensäure aufgenommen wird. Es wird hierdurch auch alle Feuchtigkeit, die in der Verbrennungsröhre noch enthalten ist, durch das Chlorcalcium in der Röhre absorbirt.

Die Gewichtszunahme der Röhre *c* mit Chlorcalcium giebt die Menge des durch die Verbrennung entstandenen Wassers, und die des Apparates *d* die der Kohlensäure an.

Die Röhre *e* mit geschmolzenem Kalihydrat verbindet man mit dem Apparate *d* vorzüglich nur, wenn die zu untersuchenden Substanzen Stickstoff enthalten. Sie dient dazu, um die Feuchtigkeit, welche bei dem Durchstreichen des Stickstoffgases fortgenommen werden könnte, und welche eine Gewichtsverminderung verursachen würde,

aufzunehmen, und um kleine, dem Stickstoffgase beigemengte Quantitäten von Kohlensäure zurückzuhalten.

Ehe man die Verbrennungsröhre *a* mit glühenden Kohlen umgiebt, mufs man sich auf das Sorgfältigste versichern, dafs alle Verbindungen der Röhren, so wie der Korkstöpsel in der Verbrennungsröhre luftdicht schliefsen. Zu diesem Zwecke zieht man mit den trockenen Lippen aus dem zusammen verbundenen Apparate eine gewisse Menge Luft heraus, wodurch die Flüssigkeit, nachdem man die Verbindung mit der Luft wieder hergestellt hat, durch den Druck derselben in die Kugel *f* bis zu einer gewissen Höhe steigt. Bleibt der Standpunkt derselben während einer Viertelstunde nicht ganz unverändert, so hat man entweder den Korkstöpsel oder die Cautschuckröhren zu wechseln.

Da dieser Apparat die Verbrennung einer jeden Quantität von einem organischen Körper zuläfst, indem man nur die Verbrennungsröhre verhältnifsmäfsig verlängern darf, so läfst sich damit ein hoher Grad von Genauigkeit erreichen. Es ist jedoch selten nöthig, wie schon oben angeführt wurde, bei sehr kohlereichen Substanzen mehr als einen halben, bei kohlearmen mehr wie 2 bis 3 Grammen anzuwenden.

Ist die zu untersuchende Substanz sehr flüchtig, aber im festen Zustande, so verfährt man im Ganzen genommen eben so, wie es so eben beschrieben worden ist; nur mufs die Schicht des Kupferoxyds, welche vor der Mengung desselben mit der organischen Substanz liegt, und die während des Versuchs immer glühend erhalten werden mufs, gröfser sein, als dies bei nicht flüchtigen Substanzen nöthig zu sein braucht. Besonders aber mufs man mit dem Erhitzen der Verbrennungsröhre weit langsamer zu Werke gehen, und bei sehr flüchtigen organischen Substanzen braucht man zum Verbrennen derselben das Doppelte der Zeit, wie bei nicht flüchtigen. Erhitzt man schneller, so zeigt sich häufig in der leeren

Kugel des mit Kalilösung angefüllten Apparates ein weifser Dampf von unverbrannter, verflüchtigter Substanz. Bemerkt man diese Erscheinung, so ist das Resultat des Versuchs ungenau. — Man mufs ferner auch, wenn man die Verbrennungsröhre, nachdem sie mit Kupferoxyd und der organischen Substanz angefüllt ist, von der hygroscopischen Feuchtigkeit befreien will, beim Vertreiben derselben durch die Luftpumpe (S. 702.) sehr vorsichtig verfahren, weil das öftere Auspumpen der Genauigkeit des Resultats nachtheilig sein kann.

Man hat daran Anstofs genommen, nach Beendigung des Versuches mit dem Munde das Wasser- und Kohlensäuregas aus dem Apparate zu saugen. Wenn man trockene Lippen dazu anwendet, so hat man keine Vermehrung im Gewichte des Kaliapparates zu befürchten. Um indessen jedem Einwande zuvor zu kommen, kann man an die hintere Oeffnung des Kaliapparates, vermittelst eines durchbohrten Korkes, eine Saugröhre anbringen.

Es haben auch Versuche bewiesen, dafs die durch die Kalilösung streichende trockene atmosphärische Luft des Apparates nicht wägbare Mengen von Wasser aus dieser Lösung verdampft, was in keinem Falle statt finden könnte, wenn die kleine Röhre mit Kalihydrat *e* (S. 704.) nie fortgelassen wird.

Wenn man nach Beendigung der Verbrennung die Spitze *b* der Verbrennungsröhre abkneipt, und darauf durch den Apparat atmosphärische Luft durch Aufsaugen strömen läfst, so kann man leicht eine kleine Vermehrung im Gewichte der Kohlensäure erhalten, indem die durch den Apparat strömende Luft durch die Verbrennung der Kohlen viel Kohlensäure enthält. Man vermeidet dies, wenn man nach der Verbrennung die Kohlen am hinteren Theile der Verbrennungsröhre wegnimmt, und, nachdem man die Spitze *b* abgekneipt hat, auf die offene Spitze eine passende, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fufs lange Röhre

steckt, in welche man vorher einige Stücke Kalihydrat gelegt hat, welche durch Baumwolle an einem Herunterfallen gehindert werden. Wird durch diese Röhre durch Aufsaugen der Strom der atmosphärischen Luft geleitet, ehe er in den Apparat tritt, so ist er ganz von Kohlensäure gereinigt.

Noch eine Vorsicht ist bei der Wahl des Chlorcalciums für die Röhre *c* zu beobachten. Wird Chlorcalcium in einem Platintiegel lange beim Zutritt der Luft geschmolzen, so wird ein sehr geringer Theil desselben, wie dies bei sehr vielen Chlormetallen der Fall ist, durch die atmosphärische Feuchtigkeit auf die Weise zersetzt, dafs sich Chlorwasserstoffsäure und Kalkerde bildet. Erstere entweicht, und letztere schmilzt mit dem nicht zersetzten Chlorcalcium zusammen. Ein solches Chlorcalcium erhält indessen die Eigenschaft, etwas Kohlensäure zu absorbiren, wodurch beim Verbrennen der organischen Substanzen der Wassergehalt erhöht, und der der Kohlensäure verringert wird. Man vermeidet dies, wenn man während des Schmelzens des Chlorcalciums etwas Chlorwasserstoff-Ammoniak auf dasselbe wirft, oder, indem man Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, während des Schmelzens den Tiegel gut mit einem Deckel bedeckt, und das geschmolzene Salz sogleich zum Erkalten ausgiefst.

Einige Körper, welche sehr viel Kohlenstoff enthalten, wie Steinkohlen, Ulmin, Indigo und ähnliche, können, nach Liebig, nicht ganz genau auf die beschriebene Weise untersucht werden. Sie entwickeln bei der ersten Einwirkung der Hitze brennbare Gasarten, welche das Kupferoxyd in der Nähe jedes Körnchens der Substanz reduciren, so dafs viel Kohle zurückbleibt, die nicht vollständig mehr verbrannt werden kann. Daher hört bei der Verbrennung dieser Substanzen die Gasentwickelung fast gar nicht auf, sie wird nur nach und nach langsamer, und man kann auf diese Weise einen Verlust von 3 bis 5 Procent an Kohlenstoff erhalten.

Man mufs sich bei der Analyse dieser Körper, nach Liebig, des chromsauren Bleioxyds bedienen, von welchem man, dem Volumen nach, etwas mehr wie halb so viel, als man Kupferoxyd genommen haben würde, mit der zu untersuchenden Substanz mengt.

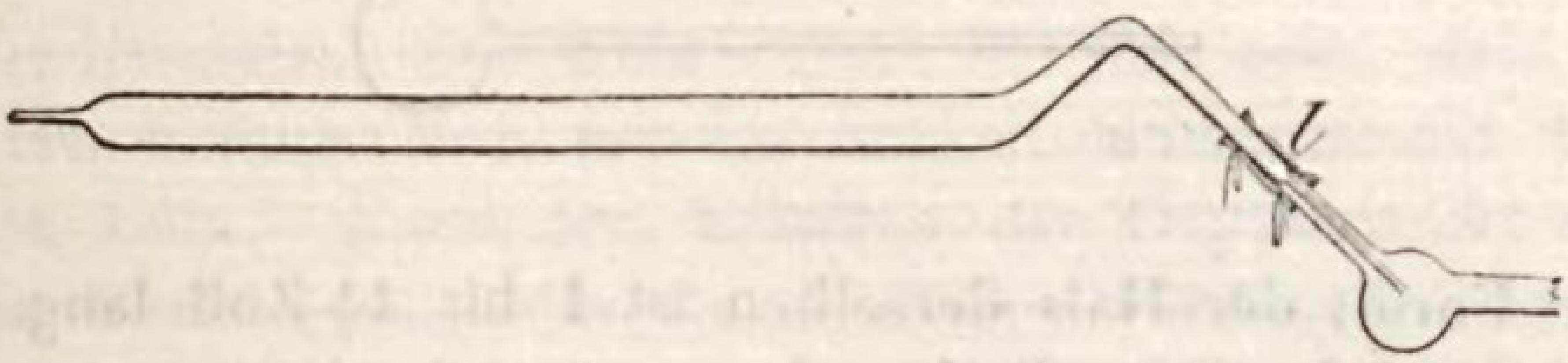
Es ist bei Anwendung des chromsauren Bleioxyds nöthig, gegen das Ende eine sehr starke Hitze zu geben; hierdurch entwickelt sich Sauerstoffgas, durch welches der Rest der Kohle vollständig verbrennt. Hat man zu dem Versuche nicht eine Verbrennungsröhre von sehr schwer schmelzbarem Glase genommen, so kann sie sich durch die zu starke Hitze biegen und zusammenschmelzen. Man kann dies verhindern, wenn man die Röhre mit dünnem Kupferblech umwickelt, und vermittelst Eisendrahts, den man in Form eines Ringes um die Röhre biegt, kann man sie an drei oder mehreren Stellen in ihrer Form erhalten.

Auch bei der Analyse chlorhaltiger organischer Substanzen bedient man sich mit vielem Vortheile des chromsauren Bleioxyds. Nimmt man statt dessen Kupferoxyd, so bildet sich Kupferchlorür, von welchem etwas durch seine Flüchtigkeit bis in die Chlorcalciumröhre dringen kann, wodurch die Bestimmung von Wasserstoff ungenau wird. Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd bildet sich basisches Chlorblei, welches weniger flüchtig als Kupferchlorür ist.

Das chromsaure Bleioxyd verschafft man sich durch Fällung einer Auflösung eines löslichen Bleioxydsalzes, vermittelst einer Auflösung von käuflichem zweifach chromsauren Kali. Der Niederschlag mufs sorgfältig ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen mufs er bei starker Rothglühhitze bis zum Weichwerden oder Schmelzen erhitzt, und sodann sehr fein pulverisirt werden. Durch's Glühen verwandelt sich die gelbe Farbe in eine schmutzigbraunrothe, welche auch nach dem Erkalten bleibt. Es kann in allen Fällen, wo man das Kupferoxyd anwendet, gebraucht werden; dabei hat es den Vortheil, nicht

hygroscopisch, wie das Kupferoxyd, zu sein, weshalb es besonders zu einer genauen Bestimmung des Wasserstoffs sich eignet. Bei gleichem Gewichte enthält es nicht so viel Sauerstoff, als das Kupferoxyd, aber bei gleichem Volumen enthält es um die Hälfte davon mehr.

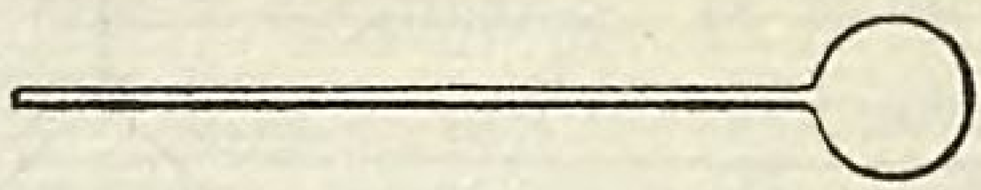
Mitscherlich (dessen Lehrbuch der Chemie, dritte Auflage, Bd. I. S. 272.) hat den Apparat von Liebig in so fern verändert, daſs er den Kork zwischen der Verbrennungsröhre und der Chlorcalciumröhre vermeidet. Er wendet eine Verbrennungsröhre von dieser Gestalt an:



sie ist an dem Ende, welches der Chlorcalciumröhre zugekehrt ist, gekrümmt und in eine feine Spitze ausgezogen. Sie wird darauf von hinten durch die Oeffnung mit Kupferoxyd angefüllt, mit welchem man die organische Substanz gemengt hat; doch ehe man dasselbe hineinschüttet, schiebt man mehrere Stückchen vom feinsten Kupferblech in das Rohr, so daſs das Kupferoxyd nicht in den gebogenen Hals kommen kann. Das Rohr wird darauf an dem hinteren Ende vor der Lampe zugeschmolzen, und wie bei dem Apparate von Liebig in eine Spitze ausgezogen. Die feine Spitze *l* wird unmittelbar mit einer Chlorcalciumröhre verbunden, so daſs sie in die Chlorcalciumstücke hineingeht; die Verbindung geschieht durch eine Cautschuckröhre. Die Röhre mit Chlorcalcium ist mit dem oben S. 704. beschriebenen Apparate, der zur Absorption der Kohlensäure Kaliauflösung enthält, verbunden. Um nach dem Versuche die Menge des Wassers zu bestimmen, sprengt man mit einer Sprengkohle die feine Spitze des Verbrennungsrohrs gleich oberhalb des Cautschuckrohrs ab, und zieht alsdann dasselbe herunter, ohne daſs die Spitze aus der Chlorcalciumröhre

herauskommt. Man wägt diese Röhre mit der Spitze, reinigt sie und zieht das Gewicht von dem erhaltenen ab. — Mitscherlich erhitzt übrigens die Verbrennungsröhre nicht unmittelbar durch Kohlen, sondern legt erst dieselbe in einen Flintenlauf, welcher der Länge nach aufgefeilt ist.

Hat man einen organischen flüssigen Körper zu untersuchen, so wird derselbe in Glaskugeln eingeschlossen. Man bläst dazu kleine Glaskugeln von beistehen-



der Form; der Hals derselben ist 1 bis 1½ Zoll lang.

Nachdem man die Kugeln gewogen hat, erwärmt man sie, und taucht die offene Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit, wodurch sich die Kugeln beim Erkalten zum Theil mit letzterer füllen. Man reinigt die Spitzen von aufsem, schmilzt sie zu, und wägt die Kugeln von Neuem, wodurch man das Gewicht der Flüssigkeit erhält.

Bei gewöhnlichen flüchtigen Flüssigkeiten reicht man mit 2 Kügelchen, welche ⅓ bis ½ Gramm davon enthalten, aus. Flüssigkeiten, welche schwerer flüchtig sind, vertheilt man in 3 Kügelchen.

Diese Kügelchen werden in der gewöhnlichen Verbrennungsröhre mit dem Kupferoxyd auf die Weise geschichtet, dafs man in dieselbe erst 1 bis 1½ Zoll Kupferoxyd hineinfallen läfst. Dann nimmt man eine der Glaskügelchen, und nachdem man in den Hals derselben einen scharfen Feilstrich gemacht hat, bricht man die Spitze ab, läfst Kügelchen und Spitze in die Verbrennungsröhre fallen, was man bei der zweiten Kugel wiederholt, nachdem beide durch eine Schicht Kupferoxyd von 2 bis 2½ Zoll Länge getrennt sind. Man füllt darauf die Röhre fast vollkommen auf die gewöhnliche Weise mit Oxyd.

Hat man sehr flüchtige Flüssigkeiten zu untersuchen, so mufs man das Auspumpen der Luft auf die Weise, wie es S. 702. gezeigt worden ist, unterlassen. Man mufs dann aber Sorge tragen, ein vollkommen trockenes Kupferoxyd anzuwenden.

Zu dem Ende glüht man das zur Verbrennung der Substanz bestimmte Kupferoxyd auf die gewöhnliche Weise in zwei Porcellantiegeln, und schüttet das noch fast glühende Oxyd in eine Glasröhre von einer ähnlichen Gröfse, wie die Verbrennungsröhre ist, worauf man dieselbe sogleich mit einem trockenen Korke verschliefst und völlig kalt werden läfst. Die Röhre mufs so weit sein, dafs die Verbrennungsröhre mit Leichtigkeit hineingesteckt werden kann. Nach dem Erkalten des Oxyds steckt man die Verbrennungsröhre in die Röhre mit Oxyd, läfst zuerst 1 oder $1\frac{1}{2}$ Zoll Kupferoxyd hineinfallen, indem man das Ganze umdreht, darauf ein Kügelchen, dann wieder Oxyd, sodann die zweite Kugel, und füllt die Röhre vollkommen mit Oxyd auf die beschriebene Art, durch welche es keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen kann.

Bei weniger flüchtigen Flüssigkeiten indessen kann man den Apparat auf die Weise auspumpen, wie es S. 702. gezeigt worden ist. Durch jeden Zug der Pumpe dehnt sich das Bläschen atmosphärischer Luft aus, das in jedem Kügelchen enthalten ist, und treibt die Flüssigkeit heraus, die von dem umgebenden Kupferoxyd eingesaugt wird.

Untersucht man organische Flüssigkeiten, die nicht flüchtig sind, wie z. B. fette Oele, so kann man sie in einem kleinen offenen Glaskölbchen, das unten zugeschmolzen ist, abwägen. Man bringt dann dieses Röhrchen mit der Flüssigkeit in die Verbrennungsröhre, nachdem man in dieselbe 2 Zoll hoch Kupferoxyd geschüttet hat. Durch Neigen läfst man die Flüssigkeit ausfliefsen, welche durch das Oxyd eingesaugt wird. Man schüttet nach und nach mehr Oxyd hinzu, welches sich mit der

Flüssigkeit mengt, und endlich füllt man sie auf die gewöhnliche Weise ganz damit an.

Die Analyse der organischen Substanzen, welche Stickstoff enthalten, ist mit weit mehr Schwierigkeiten verknüpft, als die von denen, welche stickstofffrei sind. Ist die Menge des Stickstoffs in der organischen Substanz sehr gering, übersteigt z. B. das Volum des durch die Verbrennung mit Kupferoxyd erzeugten Kohlensäuregases das des Stickstoffgases 30 bis 40 Mal, wie dies in den organischen Salzbasen der Fall ist, so bringt, da man die Menge desselben als Stickstoffgas bestimmen muſs, die geringste Menge von atmosphärischer Luft sehr auffallende Differenzen hervor.

Ein anderer Umstand, der die Bestimmung des Stickstoffs sehr schwierig macht, ist die Erzeugung des Stickstoffoxydgases bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Körper vermittelst Kupferoxyds, welche man durchaus zu verhindern suchen muſs. Denn da der Stickstoff immer als Gas dem Volum nach bestimmt wird, und derselbe, wenn er sich in Stickstoffoxydgas verwandelt, sein Volum verdoppelt, so wird die Menge des Stickstoffs vergröſsert, wenn derselbe als Gas vom Stickstoffoxydgas enthält.

Die Erzeugung des Stickstoffoxydgases bei der Verbrennung der stickstoffhaltigen Körper wird am besten verhindert, wenn man eine etwas gröſsere Verbrennungsröhre anwendet, und vor dem reinen Kupferoxyd, welches vor dem Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd liegt, eine Schicht von einigen Zollen von reinem metallischen Kupfer anbringt. Man muſs ferner die organische Substanz so innig wie möglich mit Kupferoxyd mengen, und man thut wohl daran, hierzu ein Kupferoxyd anzuwenden, welches schon zu Verbrennungen organischer Substanzen gedient hat, und das daher metallisches Kupfer und Kupferoxydul enthält. Die Verbrennung selbst muſs so langsam wie möglich geschehen, und, nach Liebig, muſs man dazu doppelt so viel Zeit anwenden, als zur Ver-

brennung einer stickstofffreien organischen Substanz nothwendig ist.

Der Kohle- und Wasserstoffgehalt der stickstoffhaltigen Substanz wird übrigens durch einen besonderen Versuch ausgemittelt, und geschieht so, wie es im Vorhergehenden bei den stickstofffreien Substanzen angeführt worden ist. Man bemerkt bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen, dafs während des ganzen Verlaufs derselben durch den Kaliapparat Gasblasen gehen, welche nicht von der Kalilösung absorbirt werden. Bemerkt man diese Erscheinung, so kann man mit ziemlicher Sicherheit auf einen, auch selbst auf einen geringen Stickstoffgehalt schliefsen. Noch deutlicher kann man sich, nach Liebig, davon durch einen entstehenden Ammoniakgeruch überzeugen, wenn man etwas der Substanz in einem kleinen Reagensgläschen mit 4 bis 10 Mal ihres Gewichts an Kalihydrat schmilzt.

Die Methode, den Stickstoffgehalt in organischen Substanzen zu bestimmen, richtet sich nach der procentischen Menge desselben. Sie ist einfacher, wenn der Stickstoffgehalt bedeutend ist. Es ist gut, der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs erst eine Analyse des Gasgemenges vorangehen zu lassen, welches man durch die Verbrennung mit Kupferoxyd erhält, und zu untersuchen, in welchem Verhältnifs in demselben das erhaltene Kohlensäuregas zu dem Stickstoffgase steht. In vielen Fällen macht diese Analyse des Gasgemenges die fernere quantitative Bestimmung des Stickstoffs ganz überflüssig.

Zu dem Ende mengt man eine ungewogene Menge der zu untersuchenden stickstoffhaltigen organischen Substanz mit einer sehr grofsen Menge von Kupferoxyd zusammen, und bringt das Gemenge in eine Verbrennungsröhre, deren hinteres Ende nicht auf die Weise, wie es S. 699. gezeigt wurde, in eine Spitze ausgezogen worden ist. Der untere Theil der Röhre wird mit etwas reinem Kupferoxyd angefüllt, dann schüttet man das innige Ge-

menge der organischen Substanz mit Kupferoxyd in die Röhre, bedeckt sodann dasselbe mit einer Schicht von einigen Zollen reinen Kupferoxyds, und endlich mit einer gleich langen Schicht von metallischen Kupferdrehspähnen bis zur Oeffnung. Diese verschliefst man luftdicht durch einen Kork, durch welchen eine einfache Gasentwickelungsröhre in den Quecksilberapparat geht. Es ist nicht nöthig, das Gemenge von der hygroscopischen Feuchtigkeit zu befreien. Man bringt zuerst das metallische Kupfer und das vordere reine Kupferoxyd zum lebhaften Glühen, und ist dies geschehen, so fängt man mit dem Glühen des Gemenges von hinten an, indem man am verschlossenen Ende die Röhre mit glühenden Kohlen umgiebt. Indem die Verbrennung der Substanz an diesem Theile anfängt, wird durch die sich entwickelnden Gasarten die atmosphärische Luft aus dem Apparate getrieben. Wenn man glaubt, dafs dies ziemlich vollständig geschehen sei, fängt man an die sich entwickelnden Gasarten in mehreren graduirten Glasröhren aufzufangen, und fährt mit dem Glühen der Röhre so lange fort, als noch Gasarten entbunden werden.

Zu der ersten Röhre, welche man mit den erzeugten Gasarten, aber nur ungefähr etwas mehr als bis zur Hälfte, angefüllt hat, läfst man etwas atmosphärische Luft steigen, um zu sehen, ob dadurch röthliche Nebel entstehen. Es geschieht dies, um die Reinheit der Gasarten zu prüfen, und um zu sehen, ob dieselben Stickstoffoxydgas enthalten. Sieht man diese Erscheinung nicht nur bei der ersten Röhre, sondern auch bei den folgenden, so war die Verbrennung nicht gehörig geschehen, und es ist nothwendig, den Versuch zu wiederholen, und dabei entweder die organische Substanz noch inniger mit dem Kupferoxyde zu mengen, oder die Länge der Schicht des metallischen Kupfers zu vermehren.

Bemerkt man nicht in der ersten oder zweiten Röhre die Gegenwart des Stickstoffoxydgases durch Erzeugung

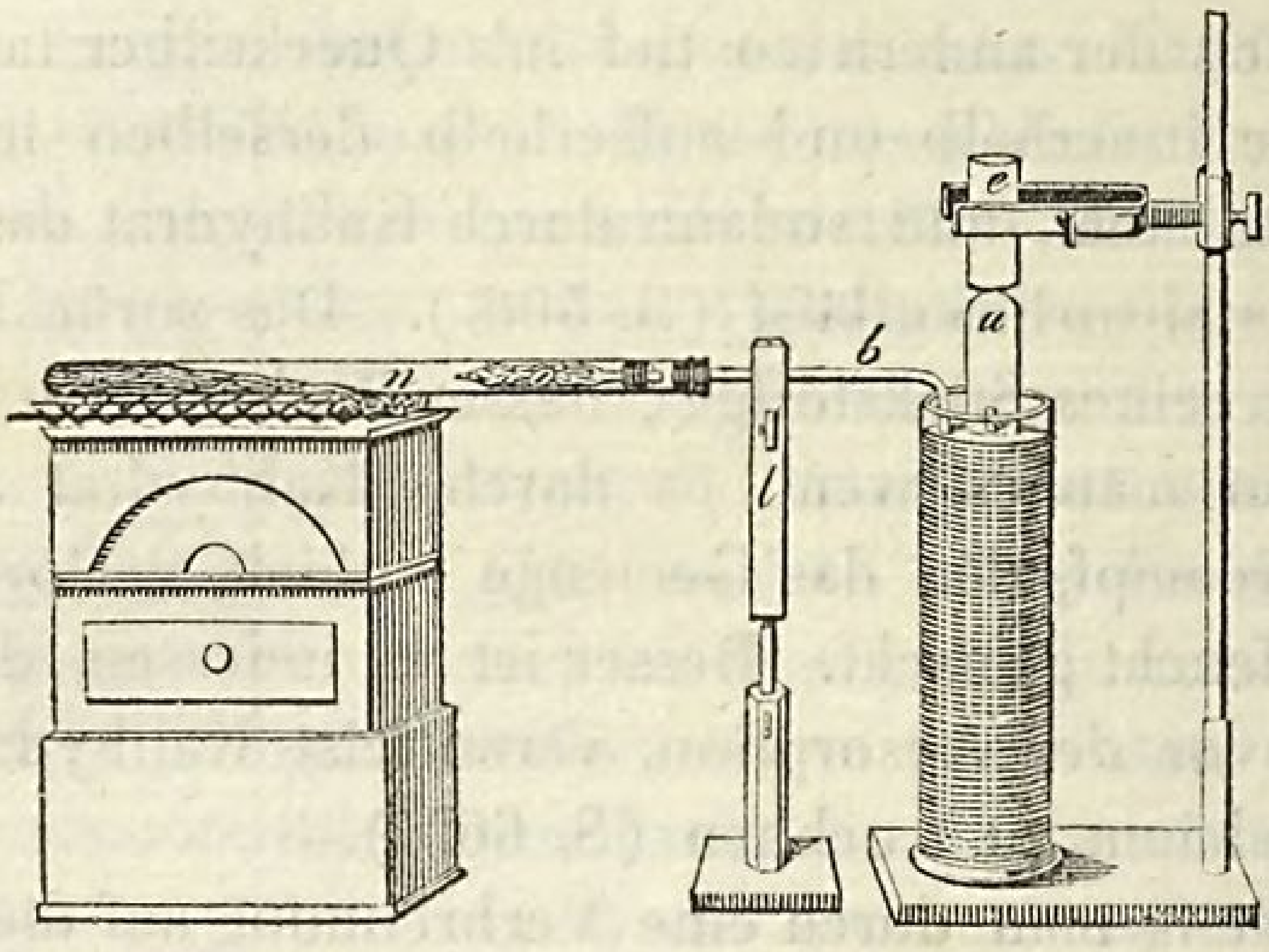
rother Nebel bei Hinzubringung von atmosphärischer Luft, so bestimmt man in den folgenden das relative Verhältnifs des Stickstoff- und des Kohlensäuregases, indem man eine nach der andern so tief in's Quecksilber taucht, dafs dasselbe innerhalb und aufserhalb derselben im Gleichgewichte steht, und sodann durch Kalihydrat das Kohlensäuregas absorbiren läfst (S. 506.). Das zurückbleibende Gas ist reines Stickstoffgas, dessen Volum man bestimmt, nachdem man es, wenn es durch's Kalihydrat auch den Wasserdampf, den das Gemenge enthielt, verloren haben sollte, feucht gemacht. Besser ist es indessen, das Gasgemenge vor der Absorption, vermittelst Kalihydrat, durch Chlorcalcium zu trocknen (S. 665.).

Weifs man durch eine Verbrennung auf die gewöhnliche Art die ganze Menge des Kohlensäuregases oder der Kohle in der Substanz, so ist es leicht, auch den procentischen Gehalt des Stickstoffs in derselben zu berechnen. Denn ein Volum des erhaltenen Kohlensäuregases entspricht einem Atom Kohle, und ein Volum des Stickstoffgases zwei Atomen oder einem Doppelatom Stickstoff. Hat man z. B. ein Volum Kohlensäuregas gegen ein Volum Stickstoffgas erhalten, so hat man gegen 76,44 Theile Kohle in der angewandten Substanz 177,04 Theile Stickstoff.

Man sieht, dafs es gar nicht nothwendig ist, dann ferner den Stickstoffgehalt quantitativ in der Substanz zu bestimmen. Es ist diese Methode indessen nur ganz sicher, wenn man stickstoffhaltige Körper untersucht, in denen der Stickstoffgehalt nicht zu gering ist, und in welchen er zum Kohlenstoff, nach Liebig, in keinem kleineren Verhältnifs ist, als wie 1 : 8.

Zur Bestätigung des gefundenen Resultates kann man bei der Analyse dieser stickstoffreichen organischen Substanzen sich eines Apparates zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs bedienen, den zuerst Gay-Lussac und Liebig angewandt haben.

Die graduirte Röhre *a*, welche das Gasgemenge aufnehmen soll, steht in einem gläsernen Gefäfse.



Die Leitungsröhre *b*, welche das Gas in die graduirte Glasröhre führen soll, hat zwei parallele senkrechte Arme, von denen der aufsteigende fast die Wölbung der graduirten Glasröhre berührt, wenn diese am niedrigsten steht; der andere Arm befindet sich aufserhalb der Glasröhre. Man kann, wenn man die Leitungsröhre biegsam machen will, dieselbe bei *b* entzweischneiden und durch eine Cautschuckröhre verbinden. Nachdem das gläserne Gefäfs mit Quecksilber angefüllt und der aufsteigende Arm des Leitungsrohres in die graduirte Glasröhre gebracht worden ist, senkt man diese in das Quecksilber, wobei man die atmosphärische Luft der Glasröhre gleichzeitig durch das Leitungsrohr entweichen, einen Theil derselben indessen in der Glasröhre läfst. Man befestigt die Glasröhre in ihrer neuen Lage, indem man sie zwischen die Backen eines Halters klemmt, der an einem Holzstock höher und niedriger durch eine Schraube gestellt werden kann, oder, wie in vorstehender Figur, durch ein zwischen die Backen des Halters geklemmtes Stück Kork *e*. Das Quecksilber in der graduirten Glasröhre *a* bringt man genau in dieselbe Ebene mit dem in

dem

dem Glase, und bestimmt genau das Volum der in der Glasröhre befindlichen atmosphärischen Luft. Alsdann fügt man die Verbrennungsröhre *n*, welche das innige Gemenge der zu untersuchenden Substanz mit Kupferoxyd und mit fein zertheiltem metallischen Kupfer enthält, mit dem Leitungsrohre durch einen Kork zusammen, und klemmt letzteres zwischen die Backen des Halters *l*. Sobald das Gemenge zersetzt wird, drückt das sich entwickelnde Gas das Quecksilber in der graduirten Glasröhre nieder; man mufs dann gleichzeitig den Arm des Halters in demselben Verhältnifs höher schrauben. Wenn die Zerlegung beendigt ist, nimmt man das Feuer fort, und bringt nach vollständigem Erkalten das Quecksilber innerhalb der Glasröhre *a* mit dem aufserhalb derselben in eine Ebene. Es ist klar, dafs das Gasvolum, welches während der Operation in die graduirte Glasröhre getreten ist, genau die ganze Menge der Gase anzeigt, die sich durch die Zersetzung erzeugt haben. Da man nun aus einem andern Versuche wissen kann, wie viel die angewandte Menge der Substanz Kohlensäure dem Gewichte nach gegeben haben würde, und man leicht nach den Tabellen das Volum desselben in Cubikcentimetern berechnen kann, so ergiebt sich leicht das Volum oder Gewicht des durch die Verbrennung erzeugten Stickstoffgases.

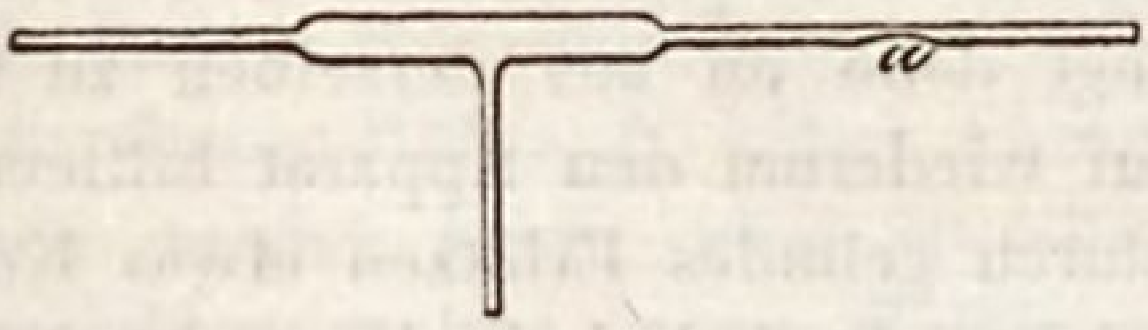
Man mufs hierbei die Röhre *n* mit sehr vieler Vorsicht erkalten lassen, damit sie nicht während des Erkaltens springt, wodurch man natürlich kein Resultat erhält.

Gay-Lussac und Liebig stellten ferner die Röhre mit Chlorcalcium, die zur Ansammlung des Wassers dient, nachdem dieselbe gewogen worden, in die Röhre, in welcher das Gemenge liegt. Die Röhre mit Chlorcalcium pafst genau in diese Röhre, und ist an dem gegen das Gemenge gekehrten Ende in eine nicht zu feine Spitze ausgezogen worden. Sie verschlossen nun die Röhre mit dem Gemenge mit einem Korke, durch welchen die Leitungsröhre

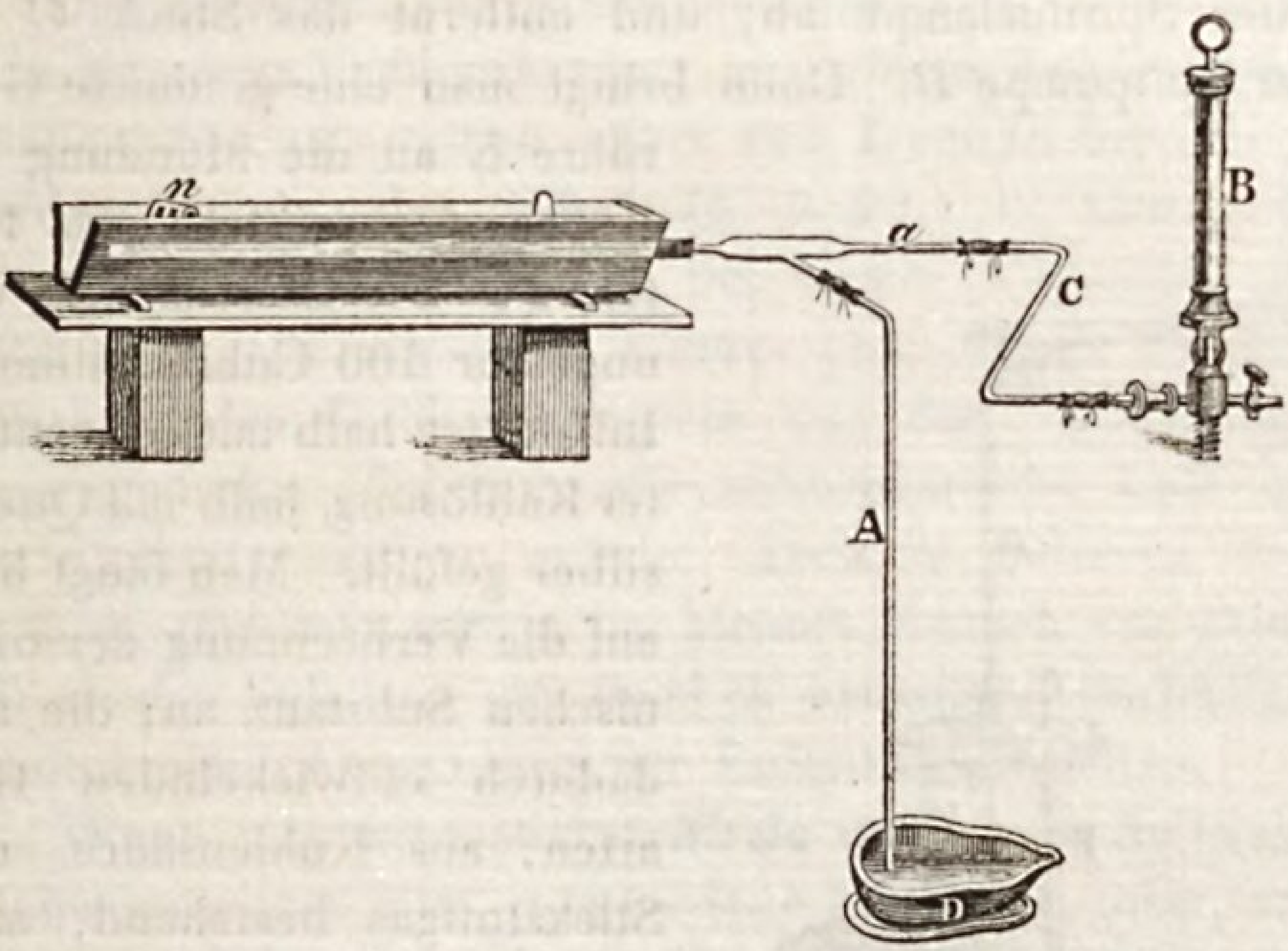
luftdicht hindurch geht. Das unbekleidete Rohr wird dann auf einen Rost von Eisendraht gelegt, der von einem Ofen getragen wird, dessen Aschenloch und Thüre geschlossen sind; man bringt es darauf durch rothglühende Kohlen zum Glühen. — Statt dieses Ofens kann man sich besser eines solchen bedienen, wie er zu den gewöhnlichen Verbrennungen dient, und wie er, S. 704., abgebildet ist. Es ist indessen schwer, in demselben die Hitze so zu mäfsigen, dafs das Glas der Verbrennungsröhre nicht weich wird und beim Erkalten springt, wenn unter den Rost des kleinen Ofens nicht ein Eisenblech oder Steine gelegt werden, um die Hitze zu mildern.

Die Menge der Substanz, welche man in diesem Apparate zur Analyse anwenden kann, mufs sich nach dem Inhalte der Glasröhre *a* richten. Man mufs für ungefähr jede 0,1 Grm. Stickstoff, die man in der Substanz vermuthet, 80 Cubikcentimeter, und für jede 0,1 Grm. Kohle in derselben 190 Cubikcentimeter Raum rechnen.

Bei Substanzen, welche sehr wenig Stickstoff enthalten, wie dies bei den organischen Salzbasen der Fall ist, kann die ganze Menge des Stickstoffs durch folgenden Apparat, von Liebig, bestimmt werden. Man wählt eine Verbrennungsröhre von 24 Zoll Länge, welche nicht in eine Spitze ausgezogen, sondern auf gewöhnliche Weise geschmolzen ist. In diese bringt man eine Schicht von 6 Zoll Länge von kohlensaurem Kupferoxyd, über welche man eine Lage von 2 Zoll Länge von reinem Kupferoxyd schichtet, worauf man das innige Gemenge der organischen Substanz mit vielem Kupferoxyd schüttet; es folgt sodann wiederum eine Lage von reinem Kupferoxyd, und zuletzt eine Schicht von metallischen Kupferspähnen. Die Verbrennungsröhre wird mit einer dreischenklichen Röhre, vermittelst eines Korkes, verbunden, und der Kork mit geschmolzenem Siegellack überzogen. Der eine Schenkel dieser Röhre steht mit der oben, S. 702., beschriebenen Handluftpumpe *B* in Verbindung; der an-



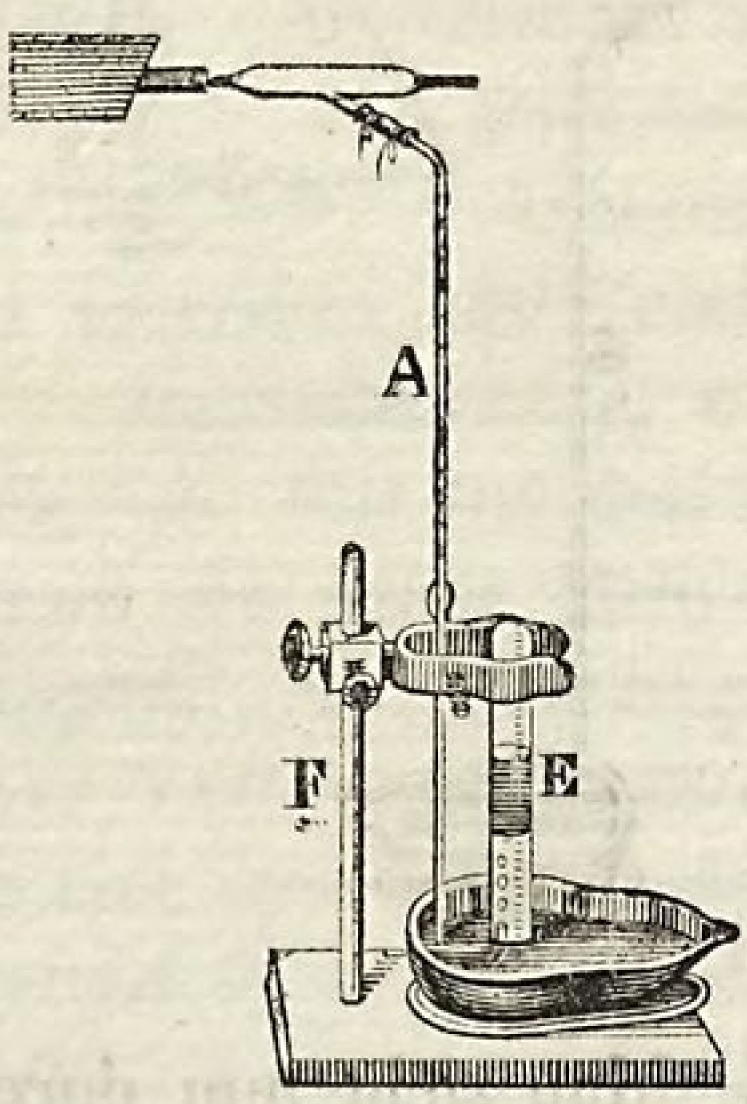
dere wird, vermittelst einer Cautschuckröhre, mit einer langen, rechtwinklicht gebogenen Glasröhre verbunden, deren einer Schenkel *A* 30 Zoll lang sein mufs, und in eine Wanne *D* mit Quecksilber mündet. Die dreischenkliche



Röhre ist bei *a* etwas ausgezogen. Man zieht nun durch die Luftpumpe so viel Luft aus dem Apparate wie möglich, so dafs das Quecksilber in der Röhre *A* beinahe bis auf den gewöhnlichen Barometerstand steigt. Bleibt der Stand desselben nicht unverändert, so schliefst irgend eine der Verbindungen nicht vollkommen.

Man fängt darauf an den hintersten Theil der Verbrennungsröhre, wo das kohlensaure Kupferoxyd liegt, schwach zu erhitzen, und schützt, vermittelst eines Schirmes *n*, das Gemenge gegen die Einwirkung strahlender Wärme. Es wird dadurch sogleich Kohlensäuregas ent-

wickelt, wodurch das Quecksilber in der Röhre *A* fällt; das Gas fängt dann an aus derselben zu treten. Man macht darauf wiederum den Apparat luftleer, fängt wiederum an durch gelindes Erhitzen etwas Kohlensäuregas zu entwickeln, und wiederholt dies 4 bis 5 Mal, oder so lange, bis das Gas, welches aus der Röhre *A* in eine mit Kaliauflösung gefüllte Glasröhre tritt, gänzlich verschwindet. Dann ist vollständig alle atmosphärische Luft aus dem Apparate entfernt. Man schmilzt darauf den bei *a* ausgezogenen Theil der dreischenklichen Röhre mit einer Spirituslampe ab, und entfernt das Stück *C* mit der Luftpumpe *B*. Dann bringt man eine graduirte Glasröhre *E* an die Mündung der Röhre *A* vermittelst des Halters *F*. Die Glasröhre *E*, von ungefähr 100 Cubikcentimeter Inhalt, ist halb mit concentrirter Kalilösung, halb mit Quecksilber gefüllt. Man fängt hierauf die Verbrennung der organischen Substanz an; die sich dadurch entwickelnden Gasarten, aus Kohlensäure- und Stickstoffgas bestehend, sammeln sich in der Glasröhre *E*, in welcher ersteres Gas sogleich von der Kalilösung absorbirt wird, so dafs also reines Stickstoffgas übrig bleibt.



Wenn das Gemenge der Substanz mit dem Kupferoxyde vollständig nach und nach durchgeglüht ist, während das vordere Ende, besonders das metallische Kupfer, glühend erhalten wurde, so mufs man noch in dem hinteren Ende der Verbrennungsröhre so viel kohlensaures Kupferoxyd unzersetzt erhalten haben, dafs man durch das daraus entwickelte Kohlensäuregas alles Gasgemenge

aus Stickstoff- und Kohlensäuregas aus dem Apparate vollständig in die Röhre *E* treiben kann.

Wenn in dieser Röhre *E* keine Absorption mehr wahrgenommen werden kann, wird dieselbe mit einer Glasscheibe geschlossen und in ein Gefäfs oder in eine Wanne mit Wasser getragen, das dann die Stelle des Quecksilbers und der Kalilauge in der Röhre vertritt. Man bestimmt nun die Menge und das Volum des feuchten Stickstoffgases über Wasser, und daraus den procentischen Gehalt des Stickstoffs.

Die Methode, die atmosphärische Luft durch Entwickelung von Kohlensäuregas aus einem kohlensauren Metalloxyde auszutreiben, rührt von Dumas her (Poggendorff's Annalen, Bd. XXIX. S. 92.). — Man sollte vielleicht glauben, dafs man bei diesen Versuchen die Luftpumpe ganz entbehren könne, weil durch die Entwickelung des Kohlensäuregases vor der Verbrennung der organischen Substanz die atmosphärische Luft aus dem Apparate entfernt würde. Dies ist indessen nicht der Fall, und man würde bei kleinen Mengen von Stickstoff in der Substanz ein ziemlich bedeutend unrichtiges Resultat ohne Anwendung der Luftpumpe erhalten.

Wenn man eine stickstofffreie organische Substanz, welche entweder eine entschiedene Säure ist, oder, wie eine saure Substanz, sich mit Basen verbinden kann, mit Ammoniak zu einer salzartigen Verbindung verbindet, und in diesem ammoniakalischen Salze die relative Menge der Kohle und des Stickstoffs auf die Weise bestimmt, wie es S. 718. gezeigt worden ist, so müssen die Volume des erhaltenen Kohlensäure- und Stickstoffgases in einem bestimmten einfachen Verhältnisse stehen, wodurch eine gute Bestätigung des Kohlengehaltes erhalten wird, welchen man durch eine andere Analyse gefunden hat.

Die Untersuchung aller organischen Substanzen, die aus Wasserstoff, Kohle, Sauerstoff, und bisweilen auch

noch aus Stickstoff bestehen, auf die Weise, wie es im Vorhergehenden gezeigt worden ist, hat dann nur Werth, wenn der zur Untersuchung angewandte Körper vollkommen rein und frei von fremden Stoffen ist. Diese Bedingungen sind aber in manchen Fällen sehr schwer zu erfüllen, besonders wenn die Substanz nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden kann. Ist die Substanz von der Art, dafs sie mit Basen salzartige Verbindungen hervorbringen kann, so kann man leicht das Atomengewicht derselben berechnen, wenn man die Substanz mit einer Base zu einer neutralen salzartigen Verbindung verbindet, und in dieser dann die Menge der Base bestimmt. Ist das dargestellte neutrale Salz frei von Krystallisationswasser, so findet man die Menge der organischen Substanz durch den Verlust, und durch Vergleichung des bekannten Atomengewichts der Base findet man leicht das der organischen Substanz.

Früher pflegte man die organische Substanz gewöhnlich an Bleioxyd zu binden, weil in sehr vielen Fällen dieses Oxyd mit sehr vielen organischen sauren Substanzen wasserfreie Salze bildet, und in diesen die Menge des Bleioxyds sehr leicht zu bestimmen ist. Der einzige Nachtheil, den die Wahl dieses Oxydes mit sich bringt, ist der, dafs dasselbe mit den meisten Säuren mehrfache Verbindungen eingeht; man kann daher in manchen Fällen nicht wissen, welche von diesen die neutrale Verbindung ist, und erhält diese oft gemengt oder verunreinigt mit basischen Verbindungen. Diesen Nachtheil hat das Silberoxyd und andere Basen weniger, deren Salze ebenfalls leicht zu untersuchen sind, und welche jetzt allgemeiner zu diesen Versuchen angewendet werden.

Die Untersuchung des Bleioxydsalzes geschieht, nach Berzelius, auf folgende Weise: Das Salz wird bei 100° C. in einem Luftstrome, welcher durch eine lange, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre geht, auf

die Weise, wie es S. 604. gezeigt wurde, getrocknet; darauf läfst man es bis zur gewöhnlichen Temperatur der Luft erkalten, während man fortfährt, denselben Luftstrom darüber zu leiten. Man wägt dann eine Quantität auf einem tarirten Uhrglase, welches indessen durch die Einwirkung der Hitze nicht springen darf, oder besser in einem kleinen leichten Porcellantiegel, ab. Sie wird sodann über der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, und zwar so, dafs das Bleioxydsalz in einem Punkte am Rande zu glimmen anfängt, worauf dann die Hitze vermindert wird, damit die Verbrennung von der angezündeten Stelle langsam fortschreitet. Ohne diese Vorsichtsmaafsregel nimmt die Hitze bei der Verbrennung des Salzes leicht so zu, dafs die Masse lebhaft glühend wird und etwas Blei verdampft. Nach beendeter Verbrennung läfst man die Masse, damit keine unverbrannte Kohle zurückbleibt, bis zum anfangenden Glühen erhitzen; man läfst sie darauf erkalten und wägt sie. Der geglühte Rückstand ist ein Gemenge von Blei mit Bleioxyd. Wenn man die Masse mit verdünnter Essigsäure übergiefst, so löst sich zuerst das Bleioxyd, und dann, wenn mehr Essigsäure hinzukommt, backt das pulverförmige Metall zu einer zusammenhängenden Masse zusammen. Man wäscht diese gut mit Wasser ab, welches man vorsichtig abgiefst, was leicht, wegen der grofsen Schwere des metallischen Bleies, geschehen kann, trocknet es im Wasserbade oder im Stubenofen, und wägt es. Für 100 Theile vom reducirten Blei werden zu dem geglühten Rückstande 7,725 Theile Sauerstoff addirt, wodurch man die ganze Menge des Bleioxyds erfährt, das im Salze enthalten ist. Der Gewichtsverlust besteht bei wasserfreien Salzen in organischer Substanz. Dieser Versuch, der nur mit kleinen Mengen angestellt zu werden braucht, und der einige Male wiederholt werden kann, giebt bei einiger Vorsicht ein weit genaueres Resultat, als wenn man auf irgend eine andere Weise die Menge

des Bleioxyds in der Verbindung bestimmen wollte, und hat den grofsen Vorzug vor allen übrigen, in sehr kurzer Zeit vollendet zu sein.

Brunner hat gefunden (Poggendorff's Annalen, Bd. XXVI. S. 507.), dafs man die Menge des Bleioxyds noch leichter und sicherer erhält, wenn man die zu verbrennende Verbindung auf dem Uhrglase selbst oder im Porcellantiegel mit ihrem 2- bis 3fachen Volum mäfsig feinen, mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogenen, vom Staube durch Schlämmen mit Wasser gereinigten und wieder getrockneten Quarzsandes mengt, dieses Gemenge auf dem Uhrglase oder dem Porcellantiegel genau tarirt, und es hierauf, unter Umrühren mit einer flachgedrückten Thermometerröhre, auf der Weingeistlampe so lange röstet, bis alles in ein rein gelbes Pulver verwandelt ist, und beim Umrühren sich keine Fünkchen mehr erzeugen. Die nach dem Erkalten der Schale sich zeigende Gewichtsabnahme giebt unmittelbar die in der Verbindung enthaltene Menge der organischen Substanz an. Durch das Mengen des organischen Körpers mit Quarzpulver wird nämlich die Verbrennung langsamer und gleichförmiger bewirkt. Die Masse kommt nie in heftiges Glühen, backt nicht zusammen, bläht sich nicht auf, und durch die vielen Zwischenräume, so wie durch das Umrühren des Gemenges, wird die Luft jedem Theilchen zugeführt, so dafs die Verbrennung leicht und vollständig geschieht. Um sich davon zu überzeugen, zieht man den Rückstand mit Essigsäure aus, und entfernt das essigsaure Bleioxyd vollständig durch Waschen mit Wasser. Uebergiefst man hierauf den Quarz mit Salpetersäure, so wird diese bei gehörig ausgeführter Verbrennung keine wägbare Menge von Blei aufnehmen.

Ist die organische Substanz flüchtig, oder wird sie durch Schwefelsäure leicht in flüchtige Verbindungen zerlegt, so kann das Bleioxydsalz leicht auf die Weise untersucht werden, dafs man es mit Schwefelsäure behan-

delt, das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd glüht, und aus ihm den Bleioxydgehalt berechnet.

Hat man die organische Substanz an Silberoxyd gebunden, so ist die Analyse des Silberoxydsalzes noch einfacher, indem man nur eine gewogene Menge desselben in einem Uhrglase, oder besser in einem kleinen Porcellantiegel, vorsichtig auf die oben angeführte Weise bis zum anfangenden Glühen erhitzt, worauf reines metallisches Silber zurückbleibt. — Hierbei ist indessen zu berücksichtigen, daſs manche Silberoxydsalze von organischen Säuren beim Erhitzen verpuffen. Bei diesen muſs man das Silberoxyd in Chlorsilber verwandeln.

Man muſs nie eine organische saure Substanz an ein feuerbeständiges Alkali, oder selbst auch an eine alkalische Erde binden, und dieses Salz zur Verbrennung mit Kupferoxyd bestimmen, wenn es auch im krystallisirten Zustand erhalten werden kann. Die durch's Verbrennen erzeugte Kohlensäure verbindet sich zum Theil mit dem Alkali oder der Erde, aber aus dieser kohlensauren feuerbeständigen Verbindung wird durch langes anhaltendes Erhitzen mit der groſsen Menge von überschüssigem Kupferoxyd ein Theil, aber nicht alle Kohlensäure ausgetrieben. Man erhält daher den Kohlegehalt unrichtig.

Nachdem man das Atomengewicht der Substanz auf diese Weise bestimmt hat, verbrennt man sie vermittelst Kupferoxyds entweder allein, oder, was eben so gut oder noch besser ist, in ihrer Verbindung mit einer Base, am besten mit Bleioxyd oder Silberoxyd, und bestimmt die Menge des Wasserstoffs und der Kohle, so wie durch den Gewichtsverlust die Menge des Sauerstoffs. Man muſs nun sehen, ob dieser Sauerstoffgehalt der organischen Substanz ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von dem durch den früheren Versuch gefundenen Sauerstoffgehalt der Base ist; wenigstens muſs dieser von einem Vielfachen des Sauerstoffgehaltes in der Base nur sehr unbedeutend abweichen. Denn wie bei den Salzen, wel-

che die unorganischen Säuren mit den Basen bilden, der Sauerstoff der erstern von dem der letzteren ein Vielfaches einer ganzen Zahl sein mufs, eben so mufs dieses auch bei den Verbindungen organischer Substanzen mit Basen der Fall sein. Wenn dies nicht statt findet, so sind entweder Fehler bei der Analyse vorgefallen, oder die zur Untersuchung angewandte Substanz war nicht rein. — Die Anzahl der Atome von Wasserstoff, Kohle und Sauerstoff in der zur Untersuchung angewandten Substanz, kann man nun leicht berechnen. Die Sauerstoffatome in der Substanz ergeben sich aus der Vergleichung des Sauerstoffs in derselben mit dem der Base, mit welcher sie eine neutrale Verbindung bildet. Ist in letzterer 1 Atom Sauerstoff, so sind in der organischen Substanz so viel Mal mehr Atome Sauerstoff enthalten, als der Sauerstoffgehalt der organischen Substanz ein Vielfaches ist von dem der Base. Aus der Anzahl der Atome Sauerstoff ergiebt sich dann die Zahl der Atome des Wasserstoffs und der Kohle, so wie des Stickstoffs, wenn auch dieser zugegen war, durch Vergleichung der Atomengewichte dieser Elemente mit denen des Sauerstoffs.

Durch ein Beispiel kann dies erörtert werden. Berzelius fand (Poggendorff's Annal., Bd. XIX. S. 305.) bei seiner Untersuchung der Weinsteinsäure, dafs dieselbe mit Bleioxyd ein wasserfreies Salz giebt, das nach der Untersuchung im Hundert aus 62,7431 Bleioxyd und 37,2569 Weinsteinsäure besteht. Da das Atomengewicht des Bleioxyds 1394,5 ist, so ergiebt sich das der Weinsteinsäure aus der Proportion 62,7431 : 37,2569 = 1394,5 : 828,05. Es wurde ferner 1 Gramm des weinsteinsauren Bleioxyds, welcher also 0,372569 Grm. Weinsteinsäure enthält, mit Kupferoxyd verbrannt und dadurch 0,101 Grm. Wasser und 0,4975 Grm. Kohlensäure erhalten. Diese aber enthalten 0,01122 Grm. Wasserstoff und 0,13756 Grm. Kohle; der Sauerstoff in dieser Menge Weinsteinsäure, der sich aus dem Verluste ergiebt, beträgt also 0,22379 Grm. Der

Sauerstoff in 0,627431 Grm. Bleioxyd ist aber 0,04498 Grammen; der der Säure also ein Multiplum von 5 von dem der Base. Enthält aber die Säure 5 Atome Sauerstoff, so enthält sie, durch die Vergleichung des Atomengewichts desselben mit dem der Kohle und des Wasserstoffs, 4 Atome Wasserstoff und 4 Atome Kohle. Das Atomengewicht einer Substanz aber, welche aus 5 Atomen Sauerstoff, 4 Atomen Wasserstoff und 4 Atomen Kohle besteht, ist 830,707, was mit dem Atomengewichte, das aus der Analyse des weinsteinsauren Bleioxyds berechnet wurde, beinahe übereinstimmt.

Ist die organische Substanz basischer Natur, und bildet sie mit unorganischen Säuren krystallisirte Salze, so bestimmt man das Atomengewicht der Substanz auf ähnliche Weise, wie bei sauren organischen Substanzen. Wählt man das schwefelsaure Salz, und ist dasselbe auflöslich, so kann man durch die Auflösung eines Barytderdesalzes die Schwefelsäure genau bestimmen, und das Atomengewicht der organischen Base berechnen, nachdem man sich überzeugt hat, ob und wie viel Krystallisationswasser im Salze enthalten war.

Die Sättigungscapacität der organischen Basen bestimmt man indessen noch auf eine andere Weise. Ueber eine gewogene gut getrocknete Menge derselben leitet man gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas. Sie verbindet sich mit demselben leicht und unter Erwärmung. Man läfst darauf, um alle überschüssige Chlorwasserstoffsäure zu entfernen, einen Strom von trockener atmosphärischer Luft so lange darüber strömen (wobei man sich des Apparates, der S. 604. abgebildet ist, bedienen kann), bis das Gewicht der Substanz sich nicht mehr ändert. Die Gewichtszunahme besteht in aufgenommener Chlorwasserstoffsäure. Oft indessen entweicht hierbei eine gewisse Menge Wasser aus der Base, in welchem Falle man das Salz in Wasser auflösen und den Chlorwasserstoffgehalt als Chlorsilber bestimmen mufs.

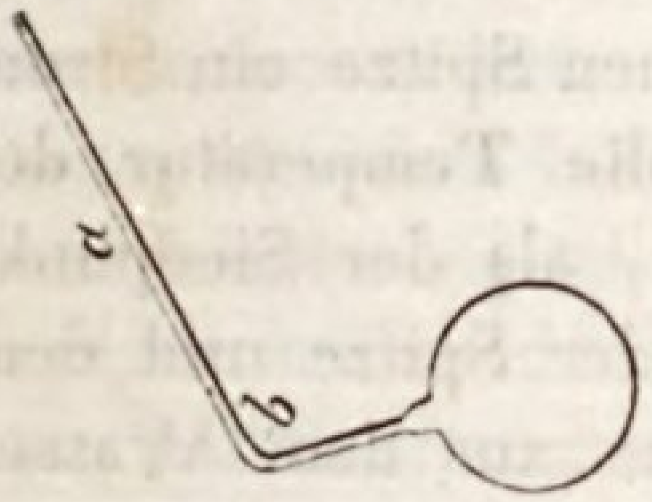
Bei den indifferenten organischen Substanzen, welche keine salzartige Verbindungen mit Basen oder Säuren bilden, kann man weit schwieriger die Richtigkeit der Analyse beurtheilen. Bei diesen mufs man sich damit begnügen, zu untersuchen, ob das gefundene Verhältnifs der Bestandtheile ganzen Atomenzahlen von Kohle, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff entspricht, was indessen mit sehr kleinen Abweichungen bei solchen Substanzen, die aus sehr vielen Atomen dieser einfachen Stoffe zusammengesetzt sind, sehr oft der Fall sein kann, wenn auch die Analyse nicht ganz richtig ist. — Sind indessen die Substanzen flüchtig, so ist die Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfes der flüchtigen Substanz ein vortreffliches Mittel, um die Richtigkeit der Analyse zu beurtheilen.

Man bedient sich hierzu am besten der Methode und des Apparates, welche wesentlich Dumas schon vor längerer Zeit angegeben hat (Poggendorff's Ann., Bd. IX. S. 295.). Der Apparat ist sehr einfach, so wie das Verfahren selbst.

Dieses Verfahren besteht darin, dafs man ein passendes Gefäfs, am besten eine Glaskugel mit einem engen Halse, wägt, darauf in dieses Gefäfs von dem flüchtigen Körper hineinthut, von dessen Dampf das specifische Gewicht bestimmt werden soll, dann das Gefäfs einige Zeit hindurch, ungefähr 30° C., über den Siedpunkt des flüchtigen Körpers erhitzt, worauf man die Spitze des Halses mit der Löthrohrflamme zuschmilzt, während man genau die erhöhte Temperatur beobachtet, welche das Gefäfs beim Erhitzen angenommen hat. Man wägt darauf das Gefäfs wiederum, und bestimmt endlich den Rauminhalt des Gefäfses, wenn dies nicht schon gleich im Anfange des Versuches geschehen ist.

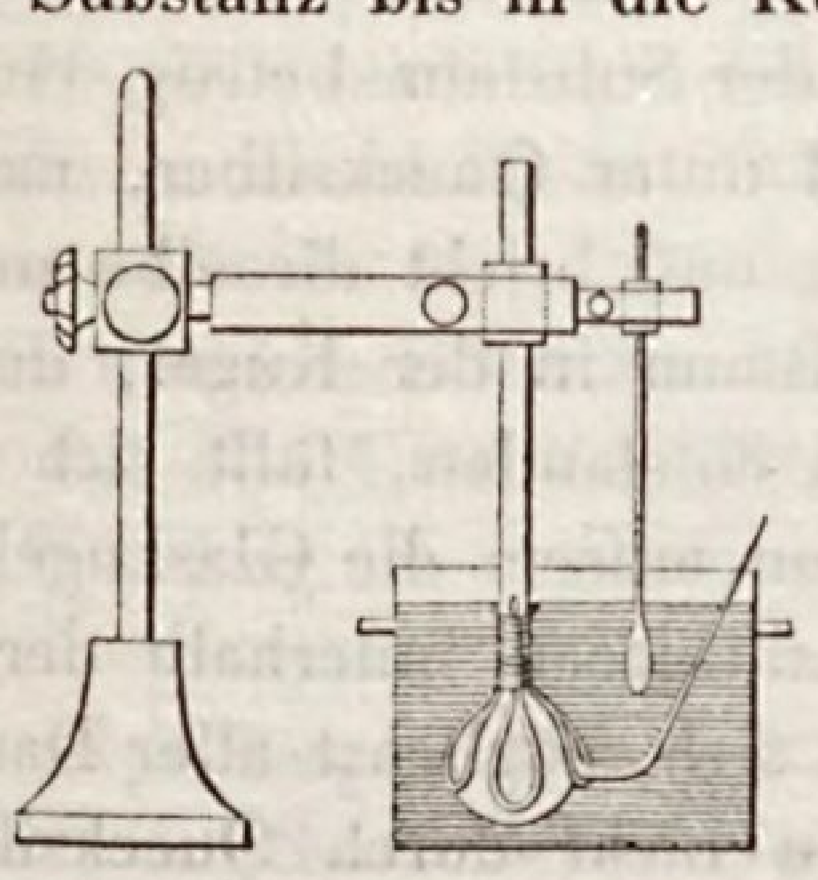
Man nimmt hierzu eine in der Glashütte geblasene Glaskugel von ungefähr 3 bis 400 Cubikcentimeter Rauminhalt, und löthet an diese eine enge, 8 bis 10 Zoll lange

Glasröhre *a* an, welche ungefähr einen Durchmesser von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Linien hat, biegt dieselbe bei *b*, nachdem man vorher das Ende derselben in eine feine Spitze ausgezogen hat. Die Kugel muſs inwendig vollkommen trocken und rein sein; sie wird darauf sorgfältig gewogen; man bemerkt dabei den Barometer- und Thermometerstand der atmosphärischen Luft.



Man muſs nun die organische flüchtige Substanz in die Kugel bringen. Dies ist sehr leicht, wenn diese eine Flüssigkeit ist. Man erwärmt die Kugel sehr gelinde, und bringt die offene Spitze in die Flüssigkeit, wodurch durch's Erkalten der Kugel eine gewisse Menge derselben in diese hineintritt. Es ist nicht nöthig, diese Menge genau zu bestimmen; man muſs nur überzeugt sein, daſs weit mehr davon vorhanden ist, als nöthig wäre, damit der Dampf der Flüssigkeit den Raum der Kugel ganz erfülle. Ungefähr 5 bis 6 Grammen der Substanz sind in den meisten Fällen hinreichend, wenn nicht der Dampf derselben ein zu groſses specifisches Gewicht hat.

Ist die organische Substanz fest, so muſs sie bei gelinder Hitze geschmolzen werden, während man die Spitze der erwärmten Glaskugel in dieselbe taucht. Auch muſs während dessen der Hals warm erhalten werden, damit die Substanz bis in die Kugel gelangen kann.



Ist die Substanz weit flüchtiger als Wasser, so erwärmt man die Glaskugel durch ein Wasserbad. Man befestigt sie zu dem Ende in demselben auf die Weise, wie es beistehender Holzschnitt zeigt. Man setzt ein genaues Thermometer in das Wasserbad.

Wenn die Temperatur des die Kugel umgebenden Wassers den Siedpunkt der organischen Substanz erreicht hat, so entwickelt sich aus der offenen Spitze ein Strom von Dampf desselben. Man läfst die Temperatur des Wassers ungefähr 30° höher steigen, als der Siedpunkt der Substanz ist. Bemerkt man in der Spitze und dem kleinen Theile der Glasröhre, welche aus dem Wasser hervorragt, Tropfen der Substanz, welche sich aus dem Dampfe derselben verdichtet haben, so müssen diese durch glühende Kohlen, die man aufserhalb dieses Theils der Röhre hält, entfernt werden. Bemerkt man keinen Dampf mehr, der aus der Spitze entweicht, was man unter andern auch daran sehen kann, dafs eine Flamme, in die Nähe der Spitze gebracht, sich nicht bewegt, so schmilzt man schnell die Spitze der Glasröhre durch eine Löthrohrflamme zu, während man zugleich genau den Stand des Thermometers beobachtet, das im Wasserbade steht. Man nimmt darauf sogleich die Kugel aus dem Bade, trocknet sie von aufsem sehr gut, und wägt sie nach dem vollständigen Erkalten sehr genau, wobei man sieht, ob der Barometer- und Thermometerstand der Luft derselbe ist, wie beim Abwägen der leeren Kugel.

Durch den entwichenen Dampf der überschüssig angewandten flüchtigen Substanz ist die atmosphärische Luft aus der Glaskugel ausgetrieben worden, doch in den meisten Fällen nicht ganz vollständig. Um nun zu wissen, wie viel davon an Volum noch vorhanden war, und wie viel das Volum des Dampfes der Substanz betrug, taucht man die Röhre der Glaskugel unter Quecksilber, macht einen Feilstrich an der Spitze, und bricht dieselbe unter Quecksilber ab. Der leere Raum in der Kugel, durch die Verdichtung des Dampfes entstanden, füllt sich mit Quecksilber. Man benetzt von aufsem die Glaskugel an der Stelle, wo sich noch Luftblasen innerhalb derselben zeigen, mit Aether, damit sich möglichst aller Dampf der Substanz verdichte. Den nicht durch Quecksilber

erfüllten Raum der Kugel füllt man genau mit Wasser, dessen Volum man in einer kleinen graduirten Röhre genau gemessen hat. Man erfährt dadurch das Volum der atmosphärischen Luft, welche durch den Dampf der Substanz nicht ausgetrieben worden ist. Man gieſst darauf das Quecksilber der Kugel in eine gröſsere graduirte Röhre aus, und bestimmt durch das Volum desselben das Volum des Dampfes der Substanz.

Das Volum der rückständigen atmosphärischen Luft beträgt gewöhnlich 1 bis 3 Cubikcentimeter. Manchmal ist sogar nichts davon vorhanden, und der Raum der Glaskugel wird ganz von dem Quecksilber ausgefüllt. Bisweilen indessen kann das Volum an rückständiger atmosphärischer Luft ziemlich beträchtlich sein, besonders wenn die Erhitzung des Kolbens zu lange gewährt, und dieselbe nicht immer gleichmäſsig gewesen ist.

Ist die organische Substanz schwerer flüchtig als Wasser, so nimmt man statt des Wasserbades das Bad einer Flüssigkeit, welche einen höheren Siedpunkt hat. Für Substanzen, deren Siedpunkt zwischen 100 und 200° C. liegt, paſst am besten ein Bad von Chlorzink, das Soltmann vorgeschlagen hat. Dies hat nämlich die Eigenschaft, beim starken und lange dauernden Erhitzen nichts Festes abzusetzen, denn nachdem die concentrirte Chlorzinkauflösung ihr Wasser durch's Erhitzen verloren hat, fängt sie bei stärkerer Hitze nach und nach an sich zu verflüchtigen, ohne zu erstarren.

Es läſst sich aus den gefundenen Resultaten das specifische Gewicht des Dampfes berechnen, am einfachsten vermittelst Logarithmen, und zwar nach einer Regel, die in den folgenden Formeln ausgesprochen ist, bei welcher auf alle Umstände Rücksicht genommen ist:

$$\text{Log. } V - \text{Log. } (V - v) - \text{Log. } (1 + \delta(t' - t)) + \text{Log. } (1 + \lambda t') - \text{Log. } (1 + \lambda t) = \text{Log. } A$$

$$\text{Log. } A + \text{Log. } P - \text{Log. } V - \text{Log. } s = \text{Log. } B$$

$$\text{Specifisches Gewicht} = A + B.$$

Die Buchstaben in diesen Formeln haben folgende Bedeutung:

t' = die hohe Temperatur, bei der das Gefäfs zugeschmolzen worden ist.

t = die gewöhnliche Temperatur, bei der die Wägungen vorgenommen worden; beide Temperaturen in Centesimalgraden ausgedrückt.

V = Volum des Gefäfses bei der Temperatur t, in Cubikcentimetern ausgedrückt.

$V - v$ = Volum des luftfreien Dampfs bei der Temperatur t, ebenfalls in Cubikcentimetern (v ist das Volum der dem Dampfe beigemengten atmosphärischen Luft).

δ = der Ausdehnungscoëfficient des Glases, oder die Gröfse, um welche eine Glasmasse, die bei 0° das Volumen Eins (z. B. 1 Cubikcentimeter) einnimmt, für jeden Centesimalgrad im Volumen zunimmt.

λ = dieselbe Gröfse für die Luft, und überhaupt für alle Gase; nach Rudberg's neuer Bestimmung (Poggendorff's Annalen, Bd. XLI. S. 271.) = 0,00365.

$1 + \lambda t'$ = also das Volum einer Luftmasse bei der Temperatur t', deren Volum bei 0° = 1.

$1 + \lambda t$ = eben so das Volum einer Luftmasse bei der Temperatur t, deren Volum bei 0° = 1.

$1 + \delta(t' - t)$ = das Volum einer Glasmasse bei der Temperatur t', deren Volum bei t° = 1, oder was ziemlich dasselbe ist, bei 0° = 1 wäre.

P = der Gewichtsüberschufs des dampfvollen über den luftvollen Ballon, in Grammen.

s = Gewicht eines Cubikcentimeters atmosphärischer Luft bei der gewöhnlichen Temperatur t, und bei dem während des Versuchs

suches stattfindenden Barometerstand *b*, ebenfalls in Grammen.

Die Herleitung der obigen Formeln findet man in Poggendorff's Annalen, Bd. XLI. S. 449., näher auseinander gesetzt, weshalb hier nur darauf hingewiesen wird; die practische Anwendung derselben wird folgendes Beispiel erläutern, bei welchem die rückständige atmosphärische Luft beträchtlich ist.

Gesetzt es seien die Resultate eines Versuches folgende:

$$V = 272{,}00 \text{ Cubikc.} \quad t' = 198^\circ{,}7 \text{ C.}$$
$$v = 20{,}85 \quad t = 21{,}2$$
$$V - v = 251{,}15 \quad t' - t = 177{,}5$$
$$P = 0{,}541 \text{ Grm.} \quad b = 756{,}8 \text{ Millimeter bei } 0^\circ.$$

Dann ist die Rechnung:

$$\begin{array}{lr} & \text{Log. } V = 2{,}43457 \\ - & \text{Log. } (V - v) = 2{,}39993 \\ & 0{,}03464 \\ - & \text{Log. } (1 + \delta\,(t' - t)) = 0{,}00208 \\ & 0{,}03256 \\ + & \text{Log. } (1 + \lambda t') = 0{,}23685 \\ & 0{,}26941 \\ - & \text{Log. } (1 + \lambda t) = 0{,}03236 \\ & 0{,}23705 \ldots \text{ Zahl } 1{,}726 \\ + & \text{Log. } P = 0{,}73320 - 1 \\ & 0{,}97025 - 1 \\ - & \text{Log. } V = 2{,}43457 \\ & 0{,}53568 - 3 \\ - & \text{Log. } s = 0{,}07934 - 3 \\ & 0{,}45634 \ldots \text{ Zahl } 2{,}860 \end{array}$$

Specifisches Gewicht $= 4{,}586$

Um das Gewicht eines Cubikcentimeters von dem Dampfe bei 0° und bei dem Barometerstand $760^{mm}{,}00$ leicht zu erhalten, addirt man zum Logarithmen des oben gefundenen specifischen Gewichts den Logarithmen vom

Gewicht eines Cubikcentimeters trockener Luft bei 0° und 760mm,00, und sucht zu der Summe der Logarithmen die Zahl in einer Logarithmentafel auf. Bezeichnet man dies letztere Gewicht mit s_0 so wäre für das gewählte Beispiel:

Log. 4,586 = 0,66143
+ Log. s_0 = 0,11363 − 3
0,77506 − 3 .. Zahl 0,005957 Grm.

Also wiegt ein Cubikcentimeter des untersuchten Dampfs 0,005957 Grm. bei 0° und 760mm,00.

In obigem Beispiele ist die dem Dampfe beigemengte atmosphärische Luft, da ihr Volum ziemlich beträchtlich ist, und zwischen 7 und 8 Procent von dem Gasgemenge beträgt, berücksichtigt worden. Beträgt diese nur $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ Procent, so kann man sie vernachlässigen. Dann ist es auch nicht nothwendig, ja sogar genauer auch die Ausdehnung des Glasgefäſses unberücksichtigt zu lassen.

Es soll zum Beispiel die Berechnung des specifischen Dampfes derselben Flüssigkeit dienen, welche beim vorhergehenden Beispiele gewählt worden ist. Es soll nur angenommen werden, daſs das Volum der rückständigen atmosphärischen Luft nur 1,2 Cubikcentimer gegen 314 Cubikcentimeter vom Dampfe der Flüssigkeit beträgt. Es sei also:

V = 315,2 Cubikc.	t' = 197°,5 C.
P = 0,7105 Grm.	t = 22 ,1
b = 758,1 Mill. bei 0°.	t' − t = 175 ,4.

Die Rechnung ist dann folgende:

$$
\begin{array}{lrl}
 & \text{Log. } (1+\lambda t') = & 0,23575 \\
- & \text{Log. } (1+\lambda t) = & \underline{0,03369} \\
 & & 0,20206 \ldots\ldots \text{ Zahl } 1,592 \\
+ & \text{Log. } P = & \underline{0,85156-1} \\
 & & 0,05362-1 \\
- & \text{Log. } V = & \underline{2,49859} \\
 & & 0,55503-3 \\
- & \text{Log. } s = & \underline{0,07886-3} \\
 & & 0,47617 \ldots\ldots \text{ Zahl } \underline{2,993} \\
 & & \text{Specifisches Gewicht} = 4,585.
\end{array}
$$

Das Gewicht eines Cubikcentimeters Dampf wird in diesem Falle wieder, wie in dem Vorhergehenden, berechnet.

Ungemein erleichtert werden die obigen Rechnungen durch Tafeln, welche die Werthe von Log. $(1+\lambda t)$, Log. $(1+\delta(t'-t))$ und Log. s für verschiedene Werthe von t, d. h. für verschiedene Temperaturen schon berechnet enthalten. Man braucht dann aus den gewöhnlichen Logarithmentafeln nur die Werthe von Log. V, Log. $(V-v)$ und Log. P zu entnehmen.

Solche Tafeln hat Poggendorff berechnet, und sie in Bd. XLI. S. 460. u. f. seiner Annalen bekannt gemacht; ihres grofsen Nutzens wegen sind sie hier abgedruckt worden.

Taf. I. Ausdehnung der Gase für hundert-theilige Grade.

$\lambda = 0{,}00365.$

t.	Log. $(1+\lambda t)$	Untersch.	t.	Log. $(1+\lambda t)$	Untersch.
0	0,00000		30	0,04513	143
1	0,00158	158	31	0,04655	142
2	0,00316	158	32	0,04798	143
3	0,00473	157	33	0,04939	141
4	0,00629	156	34	0,05080	141
5	0,00785	156	35	0,05222	142
6	0,00941	156	36	0,05362	140
7	0,01096	155	37	0,05502	140
8	0,01250	154	38	0,05641	139
9	0,01404	154	39	0,05780	139
10	0,01557	153	40	0,05918	138
11	0,01710	153	41	0,06056	138
12	0,01862	152	42	0,06194	138
13	0,02013	151	43	0,06331	137
14	0,02164	151	44	0,06468	137
15	0,02315	151	45	0,06605	137
16	0,02465	150	46	0,06741	136
17	0,02615	150	47	0,06876	135
18	0,02764	149	48	0,07011	135
19	0,02912	148	49	0,07146	135
20	0,03060	148	50	0,07280	134
21	0,03207	147	51	0,07414	134
22	0,03354	147	52	0,07547	133
23	0,03501	147	53	0,07680	133
24	0,03647	146	54	0,07813	133
25	0,93792	145	55	0,07945	132
26	0,03937	145	56	0,08077	132
27	0,04082	145	57	0,08209	132
28	0,04226	144	58	0,08340	131
29	0,04370	144	59	0,08470	130

Ausdehnung der Gase.

t.	Log. (1 + λt)	Untersch.	t.	Log. (1 + λt)	Unterschied.
60	0,08600	130	90	0,12336	119
61	0,08730	130	91	0,12455	119
62	0,08860	130	92	0,12574	119
63	0,08989	129	93	0,12693	119
64	0,09117	128	94	0,12811	118
65	0,09246	129	95	0,12929	118
66	0,09374	128	96	0,13046	117
67	0,09501	127	97	0,13163	117
68	0,09628	127	98	0,13280	117
69	0,09755	127	99	0,13397	117
70	0,09882	127	100	0,13513	116
71	0,10008	126	101	0,13629	116
72	0,10133	125	102	0,13745	116
73	0,10259	126	103	0,13860	115
74	0,10384	125	104	0,13975	115
75	0,10508	124	105	0,14090	115
76	0,10633	125	106	0,14205	115
77	0,10757	124	107	0,14319	114
78	0,10880	123	108	0,14433	114
79	0,11003	123	109	0,14546	113
80	0,11126	123	110	0,14659	113
81	0,11249	123	111	0,14772	113
82	0,11371	122	112	0,14885	113
83	0,11493	122	113	0,14997	112
84	0,11614	121	114	0,15109	112
85	0,11735	121	115	0,15221	112
86	0,11856	121	116	0,15333	112
87	0,11977	121	117	0,15444	111
88	0,12097	120	118	0,15555	111
89	0,12217	120	119	0,15666	111

Ausdehnung der Gase.

t.	Log. (1 + λt)	Untersch.	t.	Log. (1 + λt)	Unterschied.
120	0,15776	110	150	0,18963	102
121	0,15886	110	151	0,19065	102
122	0,15996	110	152	0,19167	102
123	0,16105	109	153	0,19269	102
124	0,16215	110	154	0,19371	102
125	0,16324	109	155	0,19472	101
126	0,16432	108	156	0,19573	101
127	0,16541	109	157	0,19674	101
128	0,16649	108	158	0,19775	101
129	0,16757	108	159	0,19875	100
130	0,16864	107	160	0,19975	100
131	0,16972	108	161	0,20075	100
132	0,17079	107	162	0,20175	100
133	0,17186	107	163	0,20275	100
134	0,17292	106	164	0,20374	99
135	0,17399	107	165	0,20473	99
136	0,17505	106	166	0,20572	99
137	0,17611	106	167	0,20670	98
138	0,17716	105	168	0,20769	99
139	0,17821	105	169	0,20867	98
140	0,17926	105	170	0,20965	98
141	0,18031	105	171	0,21063	98
142	0,18136	105	172	0,21160	97
143	0,18240	104	173	0,21257	97
144	0,18344	114	174	0,21354	97
145	0,18448	104	175	0,21451	97
146	0,18551	103	176	0,21548	97
147	0,18655	104	177	0,21644	96
148	0,18758	103	178	0,21740	96
149	0,18861	103	179	0,21836	96

Ausdehnung der Gase.

t.	Log. (1 + λt)	Untersch.	t.	Log. (1 + λt)	Unterschied.
180	0,21932	96	210	0,24711	89
181	0,22028	96	211	0,24801	90
182	0,22123	95	212	0,24890	89
183	0,22218	95	213	0,24980	90
184	0,22313	95	214	0,25069	89
185	0,22408	95	215	0,25158	89
186	0,22502	94	216	0,25246	88
187	0,22597	95	217	0,25335	89
188	0,22691	94	218	0,25423	88
189	0,22785	94	219	0,25512	89
190	0,22879	94	220	0,25600	88
191	0,22972	93	221	0,25687	87
192	0,23065	93	222	0,25775	88
193	0,23158	93	223	0,25863	88
194	0,23251	93	224	0,25950	87
195	0,23344	93	225	0,26037	87
196	0,23437	93	226	0,26124	87
197	0,23529	92	227	0,26211	87
198	0,23621	92	228	0,26297	86
199	0,23713	92	229	0,26384	87
200	0,23805	92	230	0,26470	86
201	0,23896	91	231	0,26556	86
202	0,23987	91	232	0,26642	86
203	0,24079	92	233	0,26727	85
204	0,24170	91	234	0,26813	86
205	0,24260	90	235	0,26899	86
206	0,24351	91	236	0,26984	85
207	0,24441	90	237	0,27069	85
208	0,24532	91	238	0,27154	85
209	0,24622	90	239	0,27239	85

Ausdehnung der Gase.

t.	Log. (1+λt)	Untersch.	t.	Log. (1+λt)	Unterschied.
240	0,27323	84	270	0,29787	80
241	0,27408	85	271	0,29867	80
242	0,27492	84	272	0,29946	79
243	0,27576	84	273	0,30026	80
244	0,27660	84	274	0,30105	79
245	0,27744	84	275	0,30184	79
246	0,27827	83	276	0,30263	79
247	0,27911	84	277	0,30342	79
248	0,27994	83	278	0,30421	79
249	0,28077	83	279	0,30500	79
250	0,28160	83	280	0,30578	78
251	0,28243	83	281	0,30656	78
252	0,28326	83	282	0,30735	79
253	0,28408	82	283	0,30813	78
254	0,28490	82	284	0,30891	78
255	0,28573	83	285	0,30968	77
256	0,28655	82	286	0,31046	78
257	0,28737	82	287	0,31123	77
258	0,28818	81	288	0,31201	78
259	0,28900	82	289	0,31278	77
260	0,28981	81	290	0,31355	77
261	0,29062	81	291	0,31432	77
262	0,29144	82	292	0,31590	77
263	0,29225	81	293	0,31586	77
264	0,29305	80	294	0,31662	76
265	0,29386	81	295	0,31738	76
266	0,20466	80	296	0,31815	77
267	0,29547	81	297	0,31891	76
268	0,29627	80	298	0,31967	76
269	0,29707	80	299	0,32043	76

Taf. II. Ausdehnung des Glases.

$$\delta = \frac{1}{37000}.$$

t' — t C°.	Log. (1 + δ(t' — t))	Untersch.	t' — t. C°.	Log. (1 + δ(t' — t))	Unterschied.
100°	0,00117		200°	0,00234	12
110	0,00129	12	210	0,00246	12
120	0,00140	11	220	0,00257	11
130	0,00152	12	230	0,00269	12
140	0,00164	12	240	0,00281	12
150	0,00176	12	250	0,00293	12
160	0,00187	11	260	0,00304	11
170	0,00199	12	270	0,00316	12
180	0,00211	12	280	0,00328	12
190	0,00222	11	290	0,00339	11

Taf. III. Gewicht eines Cubikcentimeters Luft in Grammen = s.

t C°.	Log. s b=760mm,0	Unterschied.	t C°.	Log. s b=760,mm0	Unterschied.	t C°.	Log. s b=760,mm0	Unterschied.
0	0,11363—3		10	0,09807—3	153	20	0,08303—3	148
1	0,11205—3	158	11	0,09654—3	153	21	0,08156—3	147
2	0,11048—3	157	12	0,09502—3	152	22	0,08009—3	147
3	0,10890—3	158	13	0,09350—3	152	23	0,07863—3	146
4	0,10734—3	156	14	0,09199—3	151	24	0,07717—3	146
5	0,10578—3	156	15	0,09048—3	151	25	0,07571—3	146
6	0,10423—3	155	16	0,08898—3	150	26	0,07426—3	145
7	0,10268—3	155	17	0,08749—3	149	27	0,07281—3	145
8	0,10113—3	155	18	0,08600—3	149	28	0,07137—3	144
9	0,09960—3	153	19	0,08451—3	149	29	0,06994—3	143

Taf. IV. Berichtigung zu den Logarithmen in Taf. III., wenn b, d. h. der Barometerstand, bei der Wägung über oder unter 760 Millimeter ist.

Millimeter	über 760mm,0 additiv unter 760mm,0 subtractiv	Millimeter	über 760mm,0 additiv unter 760mm,0 subtractiv	Millimeter	über 760mm,0 additiv unter 760mm,0 subtractiv
1	0,00057	4	0,00228	7	0,00399
2	0,00114	5	0,00285	8	0,00456
3	0,00171	6	0,00342	9	0,00513

Für die Zehntel und Hundertel vom Millimeter rückt man diese Zahlen respective um eine und um zwei Decimalstellen rechts.

Vorhin wurde gesagt, dafs die Wägung des Dampfes einer Substanz eine Prüfung der Richtigkeit einer Analyse dieser Substanz abgebe. Wie das möglich sei, mag aus Folgendem erhellen:

Bekanntlich sind die Atomgewichte der Körper entweder geradezu die specifischen Gewichte des Dampfes derselben gegen das zur Einheit angenommene specifische Gewicht des Sauerstoffgases oder einfache Multipla oder Submultipla von ihnen. Wenn man also die Atomgewichte mit 1,1026, dem specifischen Gewicht des Sauerstoffgases gegen das zur Einheit angenommene der Luft, multiplicirt, so hat man die specifischen Gewichte des Dampfes der Körper gegen dieselbe Einheit entweder geradezu oder einfache Multipla oder Submultipla von ihnen. Dies gilt von allen Körpern, von einfachen wie von zusammengesetzten. So ist das Atomgewicht des Jods, wenn man das des Sauerstoffs zur Einheit annimmt, gleich 7,89, und das specifische Gewicht seines Dampfs $= 7,89 \times 1,1026 = 8,70$ übereinstimmend mit der Erfahrung, die 8,72 gab. Das Atomgewicht des

Wassers (Sauerstoff gleich Eins gesetzt) ist 1,1248, und das specifische Gewicht seines Dampfes wäre hiernach $1{,}1248 \times 1{,}1026 = 1{,}240$, nahe doppelt so grofs, als das durch Versuche gefundene 0,623.

Ob die so berechneten specifischen Gewichte mit den wirklich beobachteten geradezu zusammenfallen, wie beim Joddampf, oder erst nach Multiplication oder Division durch eine einfache Zahl, wie beim Wasserdampf, läfst sich nur durch Versuche entscheiden. Indefs wissen wir aus den bisherigen Erfahrungen, dafs die Zahl, mit welcher das berechnete specifische Gewicht multiplicirt oder dividirt werden mufs, um es dem beobachteten gleich zu machen, immer eine sehr einfache ganze oder gebrochene Zahl ist. Wenn wir also das specifische Gewicht eines Dampfes geradezu aus dem Atomgewicht ableiten, d. h., wenn die Substanz eine einfache ist, ihr Atomgewicht mit 1,1026 multipliciren, oder, wenn die Substanz eine zusammengesetzte ist, die Atomgewichte der Bestandtheile respective mit der Anzahl der Atome und mit 1,1026 multipliciren und die Producte addiren, so mufs das so berechnete specifische Gewicht, verglichen mit dem beobachteten, entweder mit diesem einerlei sein, oder in einem einfachen Verhältnisse zu diesem stehen. Thut es dieses, so können wir die Analyse oder die Wägung für richtig ansehen.

Das Verhältnifs, in welchem das berechnete zu dem beobachteten specifischen Gewichte steht, lehrt, ob das Gas eine Verdichtung oder eine Verdünnung erfahren habe. Es ist eine Verdichtung eingetreten, wenn das beobachtete specifische Gewicht gröfser ist als das berechnete; dagegen hat eine Verdünnung statt gefunden, wenn das Umgekehrte der Fall ist.

Die Auffindung des Verdichtungs- oder Verdünnungs-Verhältnisses kann als der eigentliche Zweck der Wägung von Dämpfen betrachtet werden; denn wenn man dieses Verhältnifs gefunden hat, kann man umgekehrt aus

dem Atomgewichte der Substanz, oder, wenn es eine zusammengesetzte ist, aus der Anzahl und dem Gewichte der Atomen ihrer Bestandtheile das specifische Gewicht des Dampfes mit ungleich gröfserer Genauigkeit berechnen, als es durch die Wägung zu bestimmen möglich ist.

Ein Paar Beispiele werden dies vollends verdeutlichen.

Zunächst eins von einer einfachen Substanz. Das specifische Gewicht des Schwefeldampfes ist beobachtet worden von Dumas 6,51 bis 6,617, von Mitscherlich = 6,9. Berechnet aus dem Atomgewicht ist es 2,0116 × 1,1026 = 2,2181, welche Zahl drei Mal so gering ist, als die beobachtete. Dürfen wir annehmen, dafs das wirkliche Gewicht genau drei Mal so grofs sei als das so berechnete, d. h., dafs der Schwefeldampf bei gleichem Volume drei Mal so viel Atome als das Sauerstoffgas enthalte, so wird es 2,2181 × 3 = 6,6543 sein müssen.

Als Beispiel einer zusammengesetzten Substanz mag der Oxaläther dienen. Nach der Analyse von Dumas besteht derselbe aus 1 Atom Aether = $C^4 H^{10} O$ und 1 Atom Oxalsäure = $C^2 O^3$. Zur Berechnung des specifischen Gewichts seines Dampfes hat man aus der Erfahrung das des Sauerstoffgases = 1,1026 und das des Wasserstoffgases = 0,0688; das des Kohlendampfs, da dieser Körper für sich noch nicht in Dampfgestalt versetzt ist, kann nur aus dem Atomgewichte hergeleitet werden, und angenommen, dafs es diesem geradezu entspreche, ist es 0,76437 × 1,1026 = 0,8428. Damit hat man nun:

1 Atom Aether.	4 C = 4 × 0,8428 =	3,3712	5,1618.
	10 H = 10 × 0,0688 =	0,6880	
	1 O = 1 × 1,1026 =	1,1026	
1 Atom Oxalsäure.	2 C = 2 × 0,8428 =	1,6856	4,9934.
	3 O = 3 × 1,1026 =	3,3078	

Berechnetes spec. Gewicht = 10,1552.

Das von Dumas beobachtete specifische Gewicht ist = 5,087. Da nun dieses sehr nahe die Hälfte von

dem berechneten ist, so schliefst man daraus 1) dafs die Analyse richtig gewesen sei, und 2) dafs das specifische Gewicht in Wahrheit genau die Hälfte des berechneten oder 10,1552 × ½ = 5,0776 sei, dafs also 1 Volum Oxaläther enthalte ½ Atom Oxaläther oder 3 Atome Kohle, 5 Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff. Man könnte auch bestimmen, wie viele Volume Aether und Oxalsäure in einem Volum Oxaläther enthalten sind, müfste aber dabei für die Oxalsäure, die noch nicht in Dampfgestalt gewogen ist, ein hypothetisches specifisches Gewicht annehmen. Das berechnete specifische Gewicht des Aetherdampfs, nämlich 5,1618, ist doppelt so grofs als das beobachtete; nimmt man an, es verhalte sich mit dem specifischen Gewicht des Oxalsäuredampfs eben so, d. h. es betrage in Wirklichkeit 4,9934 × ½ = 2,4967, so hätten sich 1 Volum Aether- und 1 Volum Oxalsäuredampf zu 1 Volum Oxalätherdampf verdichtet. So hypothetisch diese Verdichtung ist, so hypothetisch ist übrigens auch die Anzahl der im Oxalätherdampf angenommenen Volume Kohlendampf. Statt vorhin 3 Vol. Kohlendampf in 1 Vol. Oxalätherdampf angenommen wurden, könnten auch z. B. 6 darin enthalten sein, wenn es sich nachweisen liefse, dafs das specifische Gewicht desselben nicht 0,8428, sondern ½ × 0,8428 = 0,4214 wäre, wie es die französischen Chemiker in der That annehmen.

dem berechneten ist, so schliesst man daraus 1) dass die Analyse richtig gewesen sei, und 2) dass das specifische Gewicht in Wahrheit genau die Hälfte des berechneten oder 10,4822 × ½ = 5,2411 sei, dass also 1 Volum Äther enthalte ½ Atom Sauerstoff oder 2 Atome Kohle, 5 Atome Wasserstoff und ½ Atom Sauerstoff. — Man könnte auch bestimmen, wie viele einfache Atome und [illegible] in einem [illegible] enthalten sind, wenn man dabei für das Gasvolumen [illegible] nicht in Ursprungsgestalt gewogen ist, ein [illegible] des specifischen Gewicht simpliren. Das berechnete specifische Gewicht des Ätherdampfs, nämlich 2,5822, [illegible] als das beobachtet: nimmt man an es verhalte sich mit dem specifischen Gewicht des Gases ebenso [illegible], d. h. es [illegible] man in Wirklichkeit 2,5822 [illegible], so hätte man 1 Volum [illegible] und 1 Volum Sauerstoffgas zu 1 Volum Oxalätherdampf [illegible]. So hypothetisch diese Berechnung ist, so hypothetisch ist übrigens auch die Anzahl der im Oxaläther angenommenen Volume Kohlendampf. Statt vorhin 3 Vol. Kohlendampf in 1 Vol. Oxaläthers angenommen werden, könnten auch z. B. 6 darin enthalten sein, wenn es sich nachweisen liesse, dass das specifische Gewicht desselben nicht [illegible] sondern [illegible] wäre, wie es die französischen Chemiker in der That annehmen.

Tafeln,

welche dazu dienen,

bei quantitativen Analysen aus der gefundenen Menge einer Substanz die einer andern zu berechnen.

Tafeln,

welche dazu dienen,

bei quantitativen Analysen aus der gefundenen Menge einer Substanz die einer andern zu berechnen.

Bei der quantitativen chemischen Analyse einer Substanz erhält man bekanntlich die näheren Bestandtheile derselben selten für sich und durch unmittelbare Wägung derselben, sondern häufig verbunden mit andern Stoffen, z. B. den Schwefel und die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde. Oft geschieht es auch, dafs eine Verbindung, welche einen Bestandtheil der zerlegten Substanz ausmacht, z. B. ein Oxyd, durch den Gang der Analyse in eine andere Verbindung, z. B. in eine Chlor- oder Schwefelverbindung, umgewandelt, und diese statt jener abgeschieden wird. Endlich tritt auch zuweilen der Fall ein, dafs man es der gröfsern Genauigkeit wegen vorzieht, statt des näheren Bestandtheils einer Substanz lieber den entfernten zu bestimmen, wovon die Ausscheidung des Quecksilbers statt des Quecksilberoxyds ein Beispiel liefert.

In allen diesen und ähnlichen Fällen ist man genöthigt, das Gesuchte, die Mengen der näheren Bestandtheile der analysirten Substanz, aus den bei der Analyse erhaltenen zusammengesetzten oder einfachen Stoffen erst zu berechnen.

Zur möglichsten Erleichterung solcher Rechnungen wurden die folgenden Tafeln entworfen.

In der ersten Spalte dieser Tafeln sind unter der Ueberschrift: Gefunden, die Namen der Substanzen angegeben, welche bei analytischen Untersuchungen gefunden werden, und deren Menge man durch unmittelbare Wägung bestimmen kann. Zugleich sind die chemischen Formeln dieser Körper, deren sich Berzelius bedient, um die Zusammensetzung derselben symbolisch auszu-

drücken, mit angeführt, in der Absicht, um jede Zweideutigkeit zu vermeiden, die in manchen Fällen, hinsichtlich der Zusammensetzung, durch den blofsen Namen entstehen könnte. Eine Erklärung dieser Formeln findet man in Berzelius Lehrbuch der Chemie, Th. V. S. 99. (der dritten Auflage der deutschen Uebersetzung.)

In der zweiten Spalte, welche die Ueberschrift: Gesucht, führt, sind die Namen von den Substanzen angegeben, deren Menge aus dem Gewichte der Substanzen der ersten Spalte berechnet werden soll. Auch hierbei sind die chemischen Formeln angegeben.

In der dritten Spalte, welche mit 1 bezeichnet ist, findet man die Menge der in der zweiten Spalte angeführten (gesuchten) Substanz, welche in 1,00000 Theilen von irgend einer Gewichtsbestimmung der in der ersten Spalte angegebenen (gefundenen) Substanz enthalten ist, oder 1,00000 Theilen derselben entspricht. Durch Verrückung des Komma's zur Rechten erfährt man die Mengen der gesuchten Substanz in 10, 100, 1000 u. s. w. Theilen der gefundenen Substanz.

In den folgenden acht Spalten mit den Ueberschriften 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 sind die Mengen der gesuchten Substanzen enthalten, welche in 2,00000, 3,00000, 4,00000, 5,00000, 6,00000, 7,00000, 8,00000 und 9,00000 Theilen von irgend einer Gewichtsbestimmung von den daneben stehenden gefundenen Substanzen enthalten sind oder denselben entsprechen.

Durch blofse Addition ist es nun leicht, aus jeder beliebigen Zahl von einer Gewichtseinheit der gefundenen Substanzen die Menge der gesuchten Substanz zu finden, wenn man für jede Ziffer der Gewichtsmenge der gefundenen Substanz die Zahlen zusammenaddirt, die in den letzten 9 Spalten der Tafel unter den Zifferüberschriften neben den gesuchten Substanzen stehen. Da jedoch die in den Spalten unter 1, 2 u. s. w. bis 9 angegebenen Zahlen der gesuchten Substanz 1,00000, 2,00000

u. s. w. Theilen der gefundenen Substanz entsprechen, so mufs, wenn man die entsprechenden Mengen für 0,1, 0,01, 0,001 u. s. w. Theile der gefundenen Substanz wissen will, das Komma um eine, zwei, drei u. s. w. Stellen nach links gerückt werden. Auf dieselbe Weise wird das Komma nach rechts gerückt, wenn man die entsprechende Menge für 10, 100, 1000 u. s. w. Theile der gefundenen Substanz wissen will.

Man will z. B. wissen, wie viel Kali in 2,658 Grm. schwefelsaurem Kali enthalten sind. Man sucht in der XIX. Tafel Kalium das schwefelsaure Kali auf, und addirt folgende Zahlen zusammen:

Aus der Spalte:	
2 (das Komma unverändert) . .	1,08134
6 (das Komma um eine Stelle nach links gerückt)	0,32440
5 (das Komma um zwei Stellen nach links gerückt) . . .	0,02703
8 (das Komma um drei Stellen nach links gerückt) . . .	0,00432
2,658 Grm. schwefels. Kali enthalten	1,43709 Grm. Kali.

Man sieht leicht ein, dafs man bei fast allen Berechnungen die letzten Ziffern der Zahlen, welche zusammenaddirt werden sollen, weglassen kann, ohne dadurch einen einflufsreichen Fehler zu begehen.

Durch diese Einrichtung der Tafeln, welche zuerst Poggendorff (dessen Annalen, Bd. XXI. S. 609.) angewandt hat, vermeiden die, welche nicht gewohnt sind, sich bei Berechnungen der Logarithmen-Tafeln zu bedienen, eine grofse Menge von unangenehmen Multiplicationen und Divisionen. Aber auch für die, welche mit Logarithmen zu rechnen gewohnt sind, gewähren bei chemisch-analytischen Berechnungen diese Tafeln eine gröfsere Bequemlichkeit, als die Logarithmen-Tafeln. Sie geben ferner unendlich genauere Resultate, als die loga-

rithmischen Rechenstäbe und die verschiebbaren Aequivalenten-Scalen, welche bei genauen Untersuchungen von keinem Chemiker gebraucht werden dürfen.

Die in den Tafeln enthaltenen Zahlen sind aus den Atomengewichten der einfachen Körper berechnet worden, welche Berzelius angenommen, und welche er gröfstentheils aus Versuchen hergeleitet hat, die von ihm selbst angestellt worden sind. Sie sind zum Theil nach neuen Annahmen von Berzelius bestimmt worden (Poggendorff's Annalen, Band XIV. S. 566.). Damit man sich selbst von der Richtigkeit der in den Tafeln angegebenen Zahlen überzeugen kann, sind vor den Tafeln diese Atomengewichte der einfachen Körper angegeben worden.

In den Tafeln sind nur alle diejenigen Substanzen enthalten, aus deren Menge die Quantität anderer berechnet werden soll, deren im Laufe dieses Werkes Erwähnung geschehen ist.

Nur bei den Tafeln Chlor und Schwefel (XII. und XXXVI.) ist eine Ausnahme gemacht worden, indem in diesen der Chlor- und Schwefelgehalt aller bekannten Chlor- und Schwefelmetalle angegeben ist. Auch ist bei allen Sauerstoffverbindungen der verschiedenen einfachen Körper der Gehalt an Sauerstoff sowohl, als auch der des einfachen Körpers bestimmt worden.

Es ist indessen leicht, aus Substanzen, die nicht in den Tabellen angeführt worden sind, deren atomistische Zusammensetzung man indessen kennt, die Quantität anderer zu berechnen, oder vielmehr zu bestimmen, wie viel von diesen jenen entspricht. Es sollen hier nur einige Beispiele angeführt werden, um dies zu versinnlichen.

Man will z. B. wissen, wie viel eine gegebene Menge von Kupferoxyd, wenn sie in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die Auflösung bis zur völligen Trocknifs abgedampft worden ist, Kupferchlorid geben würde. Da

bei quantitativen analytischen Untersuchungen diese Forderung nicht leicht vorkommen kann, so ist in der XXIII. Tafel beim Kupferoxyd nicht angegeben worden, wie grofs die Menge von Kupferchlorid ist, welche einer bestimmten Menge von Kupferoxyd entspricht. Es kann dies indessen leicht berechnet werden. Die Menge des Kupferoxyds sei 1,359 Grm. Diese enthalten, nach der XXIII. Tafel, 3ten und 4ten Reihe, berechnet, 1,085 Grm. Kupfer und 0,274 Grm. Sauerstoff. Aus der XII. Tafel (Chlor), 7ten Reihe, wird man ersehen, wie viel dann 0,274 Grm. Sauerstoff Grm. Chlor entsprechen, nämlich 1,213 Grm. Addirt man diese zu den 1,085 Grm. Kupfer, so erhält man 2,298 Grm. Kupferchlorid.

Will man hingegen umgekehrt wissen, wie viel eine gegebene Menge Kupferchlorid, etwa 2,298 Grm., Kupferoxyd geben würde, wenn ersteres in Wasser aufgelöst und durch eine Auflösung von Kali zersetzt wird, so ersieht man aus der XII. Tafel (Chlor), 37sten Reihe, wie viel 2,298 Grm. Kupferchlorid Chlor enthalten, nämlich 1,213 Grm., also auch 1,085 Grm. Kupfer. Man sieht ferner aus der Tafel XII., 8ten Reihe, dafs 1,213 Grm. Chlor 0,274 Grm. Sauerstoff entsprechen. Addirt man diese zu 1,085 Grm. Kupfer, so erhält man 1,359 Grm. Kupferoxyd, welche 2,298 Grm. Kupferchlorid entsprechen.

In einzelnen mehr verwickelten Fällen sind unter einigen Tafeln Bemerkungen gemacht worden, welche sich auf Stellen im Werke beziehen. Andere Fälle, welche nicht unmittelbar durch die Tafeln beantwortet werden, ergeben sich nach einigem Nachdenken.

Die einfachen Körper, deren Atomengewichte angegeben sind, sind alphabetisch geordnet worden; in den folgenden Tabellen folgen die Tafeln der einfachen Körper, deren zusammengesetzte Verbindungen bei Analysen gefunden und gesucht werden, ebenfalls nach alphabetischer Reihefolge.

Atomengewichte der einfachen Körper.

Einfache Körper.	Symbol.	Sauerstoff O = 100.
I. Aluminium.	Al	171,167
	Al	342,334
II. Antimon.	Sb	806,452
	Sb	1612,904
III. Arsenik.	As	470,042
	As	940,084
IV. Baryum.	Ba	856,880
	Ba	1713,760
V. Beryllium.	Be	331,479
	Be	662,958
VI. Blei.	Pb	1294,498
	Pb	2588,996
VII. Bor.	B	135,983
	B	271,966
VIII. Brom.	Br	489,150
	Br	978,300
IX. Cadmium.	Cd	696,767
	Cd	1393,534
X. Calcium.	Ca	256,019
	Ca	512,038
XI. Cer.	Ce	574,718
	Ce	1149,436
XII. Chlor.	Cl	221,325
	Cl	442,650
XIII. Chrom.	Cr	351,819
	Cr	703,638

Einfache Körper.	Symbol.	Sauerstoff O = 100.
XIV. Eisen.	Fe	339,213
	F̶e	678,426
XV. Fluor.	F	116,900
	F̶	233,800
XVI. Gold.	Au	1243,013
	A̶u	2486,026
XVII. Jod.	J	789,145
	J̶	1578,290
XVIII. Iridium.	Jr	1233,260
	J̶r	2466,520
XIX. Kalium.	K	489,916
	K̶	979,832
XX. Kiesel.	Si	277,478
	S̶i	554,956
XXI. Kobalt.	Co	368,991
	C̶o	737,982
XXII. Kohle.	C	76,437
	C̶	152,875
XXIII. Kupfer.	Cu	395,695
	C̶u	791,390
XXIV. Lithium.	L	81,320
	L̶	162,640
XXV. Magnesium.	Mg	158,353
	M̶g	316,706
XXVI. Mangan.	Mn	345,900
	M̶n	691,800
XXVII. Molybdän.	Mo	598,525
	M̶o	1197,050

Einfache Körper.		Symbol.	Sauerstoff O = 100.
XXVIII.	Natrium.	Na	290,897
		~~Na~~	581,794
XXIX.	Nickel.	Ni	369,675
		~~Ni~~	739,350
XXX.	Osmium.	Os	1244,210
		~~Os~~	2488,420
XXXI.	Palladium.	Pd	665,840
		~~Pd~~	1331,680
XXXII.	Phosphor.	P	196,155
		~~P~~	392,310
XXXIII.	Platin.	Pt	1233,260
		~~Pt~~	2466,520
XXXIV.	Quecksilber.	Hg	1265,822
		~~Hg~~	2531,644
XXXV.	Rhodium.	R	651,400
		~~R~~	1302,800
XXXVI.	Schwefel.	S	201,165
		~~S~~	402,330
XXXVII.	Selen.	Se	494,582
		~~Se~~	989,164
XXXVIII.	Silber.	Ag	1351,607
		~~Ag~~	2703,214
XXXIX.	Stickstoff.	N	88,518
		~~N~~	177,036
XL.	Strontian.	Sr	547,285
		~~Sr~~	1094,570
XLI.	Tantal.	Ta	1153,715
		~~Ta~~	2307,430

Einfache Körper.	Symbol.	Sauerstoff O = 100.
XLII. Tellur.	Te	802,121
	T̶e	1604,242
XLIII. Thorium.	Th	744,900
	T̶h	1489,800
XLIV. Titan.	Ti	303,686
	T̶i	607,372
XLV. Uran.	U	2711,360
	U̶	5422,720
XLVI. Vanadin.	V	855,840
	V̶	1711,680
XLVII. Wasserstoff.	H	6,2398
	H̶	12,4796
XLVIII. Wismuth.	Bi	886,918
	B̶i	1773,836
XLIX. Wolfram.	W	1183,200
	W̶	2366,400
L. Yttrium.	Y	401,840
	Y̶	803,680
LI. Zink.	Zn	403,226
	Z̶n	806,452
LII. Zinn.	Sn	735,294
	S̶n	1470,588
LIII. Zirconium.	Zr	420,238
	Z̶r	840,476

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.

I. Aluminium. Al.

1) Thonerde AlO^3	Aluminium Al	0,53295	1,06591
2) Thonerde AlO^3	Sauerstoff O^3	0,46705	0,93409

II. Antimon. Sb.

1) Antimonoxyd SbO^3	Antimon Sb	0,84317	1,68634
2) Antimonoxyd SbO^3	Sauerstoff O^3	0,15683	0,31366
3) Antimonichte Säure SbO^4	Antimon Sb	0,80128	1,60257
4) Antimonichte Säure SbO^4	Sauerstoff O^4	0,19872	0,39743
5) Antimonsäure SbO^5	Antimon Sb	0,76336	1,52672
6) Antimonsäure SbO^5	Sauerstoff O^5	0,23664	0,47328
7) Schwefelantimon SbS^3	Antimon Sb	0,72771	1,45542
8) Schwefelantimon SbS^3	Antimonoxyd SbO^3	0,86307	1,72614
9) Antimon Sb	Antimonoxyd SbO^3	1,18600	2,37200
10) Antimon Sb	Antimon. Säure SbO^4	1,24800	2,49600

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,59886	2,13181	2,66476	3,19772	3,73067	4,26362	4,79658
1,40114	1,86819	2,33524	2,80228	3,26933	3,73638	4,20342
2,52951	3,37268	4,21585	5,05902	5,90219	6,74536	7,58853
0,47049	0,62732	0,78415	0,94098	1,09781	1,25464	1,41147
2,40385	3,20513	4,00641	4,80770	5,60898	6,41026	7,21155
0,59615	0,79487	0,99359	1,19230	1,39102	1,58974	1,78845
2,29008	3,05344	3,81680	4,58016	5,34352	6,10688	6,87024
0,70992	0,94656	1,18320	1,41984	1,65648	1,89312	2,12976
2,18313	2,91084	3,63855	4,36626	5,09397	5,82168	6,54939
2,58921	3,45228	4,31535	5,17842	6,04149	6,90456	7,76763
3,55800	4,74400	5,93000	7,11600	8,30200	9,48800	10,67400
3,74400	4,99200	6,24000	7,48800	8,73600	9,98400	11,23200

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.

II. Antimon. Sb.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
11) Antimon Sb	Antimonsäure SbO^5	1,31000	2,62000
12) Antimon Sb	Schwefelantimon SbS^3	1,37417	2,74834

III. Arsenik. As.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
1) Arsenichte Säure AsO^3	Arsenik As	0,75808	1,51616
2) Arsenichte Säure AsO^3	Sauerstoff O^3	0,24192	0,48384
3) Arseniksäure AsO^5	Arsenik As	0,65280	1,30560
4) Arseniksäure AsO^5	Sauerstoff O^5	0,34720	0,69440
5) Schwefelarsenik AS^3	Arsenik As	0,60903	1,21806
6) Schwefelarsenik AsS^3	Arsenichte Säure AsO^3	0,80338	1,60676
7) Schwefelarsenik AS^5	Arsenik As	0,48311	0,96622
8) Schwefelarsenik AsS^5	Arseniksäure AsO^5	0,74006	1,48012
9) Arsenik As	Arsenichte Säure AsO^3	1,31912	2,63824
10) Arsenik As	Arseniksäure AsO^5	1,53186	3,06372

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
3,93000	5,24000	6,55000	7,86000	9,17000	10,48000	11,79000
4,12251	5,49668	6,87085	8,24502	9,61919	10,99336	12,36753
2,27424	3,03232	3,79040	4,54849	5,30657	6,06465	6,82273
0,72576	0,96768	1,20960	1,45151	1,69343	1,93535	2,17727
1,95839	2,61119	3,26399	3,91679	4,56959	5,22238	5,87518
1,04161	1,38881	1,73601	2,08321	2,43041	2,77762	3,12482
1,82709	2,43612	3,04515	3,65418	4,26321	4,87224	5,48127
2,41014	3,21352	4,01690	4,82028	5,62366	6,42704	7,23042
1,44933	1,93244	2,41555	2,89866	3,38177	3,86488	4,34799
2,22018	2,96024	3,70030	4,44036	5,18042	5,92048	6,66054
3,95736	5,27648	6,59560	7,91472	9,23384	10,55296	11,87208
4,59558	6,12744	7,65930	9,19116	10,72302	12,25488	13,78674

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
IV. Baryum. Ba.			
1) Baryterde BaO	Baryum Ba	0,89549	1,79099
2) Baryterde BaO	Sauerstoff O	0,10451	0,20901
3) Schwefels. Baryterde $BaO + SO^3$	Baryterde BaO	0,65628	1,31256
4) Kohlens. Baryterde $BaO + CO^2$	Baryterde BaO	0,77586	1,55172
5) Chlorbaryum $BaCl^2$	Baryterde BaO	0,73633	1,47266
6) Chlorbaryum $BaCl^2$	Baryum Ba	0,65938	1,31876
7) Kieselfluorbaryum $F^3 Ba^3 + F^6 Si^2$	Baryterde 3 BaO	0,18297	0,36594
8) Salpeters. Baryterde $Ba + NO^5$	Baryterde BaO	0,58564	1,17128

V. Beryllium. Be.

1) Beryllerde BeO^3	Beryllium Be	0,68846	1,37692
2) Beryllerde BeO^3	Sauerstoff O^3	0,31154	0,62308

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,68648	3,58198	4,47747	5,37296	6,26846	7,16395	8,05945
0,31352	0,41802	0,52253	0,62704	0,73154	0,83605	0,94055
1,96884	2,62512	3,28140	3,93768	4,59396	5,25024	5,90652
2,32758	3,10344	3,87930	4,65516	5,43102	6,20688	6,98274
2,20899	2,94532	3,68165	4,41798	5,15431	5,89064	6,62697
1,97814	2,63752	3,29690	3,95628	4,61566	5,27504	5,93442
0,54891	0,73188	0,91485	1,09782	1,28079	1,46376	1,64673
1,75692	2,34256	2,92280	3,51384	4,09948	4,68512	5,27076

2,06538	2,75384	3,44230	4,13076	4,81922	5,50768	6,19614
0,93462	1,24616	1,55770	1,86924	2,18078	2,49232	2,80386

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
VI. Blei. Pb.			
1) Bleioxyd PbO	Blei Pb	0,92829	1,85658
2) Bleioxyd PbO	Sauerstoff O	0,07171	0,14342
3) Rothes Bleisuperoxyd $\text{Ƀ}O^3$	Blei Ƀ	0,89616	1,79232
4) Rothes Bleisuperoxyd $\text{Ƀ}O^3$	Sauerstoff O^3	0,10384	0,20768
5) Braunes Bleisuperoxyd PbO^2	Blei Pb	0,86618	1,73235
6) Braunes Bleisuperoxyd PbO^2	Sauerstoff O^2	0,13382	0,26765
7) Chlorblei $Pb\text{Ɇl}$	Blei Pb	0,74519	1,49038
8) Chlorblei $Pb\text{Ɇl}$	Bleioxyd PbO	0,80275	1,60550
9) Schwefels. Bleioxyd $PbO+SO^3$	Blei Pb	0,68287	1,36574
10) Schwefels. Bleioxyd $PbO+SO^3$	Bleioxyd PbO	0,73563	1,47126
11) Schwefelblei PbS	Blei Pb	0,86550	1,73100
12) Schwefelblei PbS	Bleioxyd PbO	0,93236	1,86472

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,78487	3,71316	4,64145	5,56974	6,49803	7,42632	8,35461
0,21513	0,28684	0,35855	0,43026	0,50197	0,57368	0,64539
2,68847	3,58463	4,48079	5,37695	6,27311	7,16926	8,06542
0,31153	0,41537	0,51921	0,62305	0,72689	0,83074	0,93458
2,59853	3,46470	4,33088	5,19706	6,06323	6,92941	7,79558
0,40147	0,53530	0,66912	0,80294	0,93677	1,07059	1,20442
2,23557	2,98076	3,72595	4,47114	5,21633	5,96152	6,70671
2,40825	3,21100	4,01375	4,81650	5,61925	6,42200	7,22475
2,04861	2,73148	3,41435	4,09722	4,78009	5,46296	6,14583
2,20689	2,94252	3,67815	4,41378	5,14941	5,88504	6,62067
2,59650	3,46200	4,32750	5,19300	6,05850	6,92400	7,78950
2,79708	3,72944	4,66180	5,59416	6,52652	7,45888	8,39124

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
VII. Bor. B.			
1) Borsäure B+3O	Bor B	0,31190	0,62380
2) Borsäure B+3O	Sauerstoff O^3	0,68810	1,37620
VIII. Brom. Br.			
1) Bromsäure BrO^5	Brom Br	0,66177	1,32355
2) Bromsäure BrO^5	Sauerstoff O^5	0,33823	0,67645
3) Sauerstoff O	Brom Br	9,78300	19,56600
4) Bromsilber AgBr	Brom Br	0,41989	0,83978
5) Bromsilber AgBr	Bromwasserstoff HBr	0,42524	0,85048
6) Bromwasserstoff HBr	Brom Br	0,98740	1,97480
7) Brom Br	Sauerstoff O	0,10222	0,20444
IX. Cadmium. Cd.			
1) Cadmiumoxyd CdO	Cadmium Cd	0,87449	1,74899

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,93570	1,24760	1,55950	1,87140	2,18330	2,49520	2,80710
2,06430	2,75240	3,44050	4,12860	4,81670	5,50480	6,19290
1,98532	2,64710	3,30887	3,97064	4,63242	5,29419	5,95597
1,01468	1,35290	1,69113	2,02936	2,36758	2,70581	3,04403
29,34900	39,13200	48,91500	58,69800	68,48100	78,26400	88,04700
1,25967	1,67956	2,09945	2,51934	2,93923	3,35912	3,77901
1,27572	1,70096	2,12620	2,55144	2,97668	3,40192	3,82716
2,96220	3,94960	4,93700	5,92440	6,91180	7,89920	8,88660
0,30666	0,40888	0,51110	0,61332	0,71554	0,81776	0,91998
2,62348	3,49797	4,37246	5,24696	6,12145	6,99594	7,87044

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.

IX. Cadmium. Cd.

2) Cadmiumoxyd	Sauerstoff	0,12551	0,25101
CdO	O		
3) Schwefelcadmium	Cadmiumoxyd	0,88734	1,77468
CdS	CdO		

X. Calcium. Ca.

1) Kalkerde	Calcium	0,71911	1,43823
CaO	Ca		
2) Kalkerde	Sauerstoff	0,28089	0,56177
CaO	O		
3) Schwefels. Kalkerde	Kalkerde	0,41532	0,83064
$CaO+SO^3$	CaO		
4) Kohlens. Kalkerde	Kalkerde	0,56292	1,12584
$CaO+CO^2$	CaO		

XI. Cerium. Ce.

1) Ceroxydul	Cerium	0,85179	1,70358
CeO	Ce		
2) Ceroxydul	Sauerstoff	0,14821	0,29642
CeO	O		
3) Ceroxyd	Cerium	0,79302	1,58605
€eO^3	€e		
4) Ceroxyd	Sauerstoff	0,20698	0,41395
€eO^3	O^3		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,37652	0,50203	0,62754	0,75304	0,87855	1,00406	1,12956
2,66202	3,54936	4,43670	5,32404	6,21138	7,09872	7,98606
2,15735	2,87646	3,59558	4,31470	5,03381	5,75293	6,47204
0,84265	1,12354	1,40442	1,68530	1,96619	2,24707	2,52796
1,24596	1,66128	2,07660	2,49192	2,90724	3,32256	3,73788
1,68876	2,25168	2,81460	3,37752	3,94044	4,50336	5,06628
2,55537	3,40716	4,25895	5,11074	5,96253	6,81432	7,66611
0,44463	0,59284	0,74105	0,88926	1,03747	1,18568	1,33389
2,37907	3,17209	3,96511	4,75814	5,55116	6,34418	7,13721
0,62093	0,82791	1,03489	1,24186	1,44884	1,65582	1,86279

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XII. Chlor. Cl.			
1) Unterchlorichte Säure	Chlor	0,81572	1,63144
ꞒlO	Ꞓl		
2) Unterchlorichte Säure	Sauerstoff	0,18428	0,36856
ꞒlO	O		
3) Chlorsäure	Chlor	0,46958	0,93916
ꞒlO^5	Ꞓl		
4) Chlorsäure	Sauerstoff	0,53042	1,06084
ꞒlO^5	O^5		
5) Ueberchlorsäure	Chlor	0,38739	0,77478
ꞒlO^7	Ꞓl		
6) Ueberchlorsäure	Sauerstoff	0,61261	1,22522
ꞒlO^7	O^7		
7) Sauerstoff	Chlor	4,42650	8,85300
O	Ꞓl		
8) Chlor	Sauerstoff	0,22591	0,45182
Ꞓl	O		
9) Chlorkalium	Chlor	0,47466	0,94932
KCl^2	Cl^2		
10) Chlornatrium	Chlor	0,60344	1,20688
NaCl^2	Cl^2		
11) Chlorlithium	Chlor	0,84480	1,68960
LCl^2	Cl^2		
12) Chlorbaryum	Chlor	0,34062	0,68124
BaCl^2	Cl^2		
13) Chlorstrontium	Chlor	0,44715	0,89430
SrCl^2	Cl^2		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,44716	3,26288	4,07859	4,89431	5,71003	6,52575	7,34147
0,55284	0,73712	0,92141	1,10569	1,28997	1,47425	1,65853
1,40874	1,87832	2,34790	2,81749	3,28707	3,75665	4,22623
1,59126	2,12168	2,65210	3,18251	3,71293	4,24335	4,77377
1,16217	1,54956	1,93694	2,32433	2,71172	3,09911	3,48650
1,83783	2,45044	3,06306	3,67567	4,28828	4,90089	5,51350
13,27950	17,70600	22,13250	26,55900	30,98550	35,41200	39,83850
0,67773	0,90364	1,12955	1,35546	1,58137	1,80728	2,03319
1,42398	1,89864	2,37330	2,84796	3,32262	3,79728	4,27194
1,81032	2,41376	3,01720	3,62064	4,22408	4,82752	5,43096
2,53440	3,37920	4,22400	5,06880	5,91360	6,75840	7,60320
1,02186	1,36248	1,70310	2,04372	2,38434	2,72496	3,06558
1,34145	1,78860	2,23575	2,68290	3,13005	3,57720	4,02435

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XII. Chlor. Cl.			
14) Chlorcalcium $CaCl^2$	Chlor Cl^2	0,63356	1,26712
15) Chlormagnesium $MgCl^2$	Chlor Cl^2	0,73652	1,47304
16) Chloraluminium $AlCl^3$	Chlor Cl^3	0,79504	1,59008
17) Chlorberyllium $BeCl^3$	Chlor Cl^3	0,66701	1,33402
18) Chlorthorium $ThCl^2$	Chlor Cl^2	0,37274	0,74548
19) Chloryttrium YCl^2	Chlor Cl^2	0,52416	1,04832
20) Ceriumchlorür $CeCl^2$	Chlor Cl^2	0,43509	0,87018
21) Ceriumchlorid $CeCl^3$	Chlor Cl^3	0,53603	1,07206
22) Chlorzirconium $ZrCl^3$	Chlor Cl^3	0,61240	1,22480
23) Manganchlorür $MnCl^2$	Chlor Cl^2	0,56135	1,12270
24) Manganchlorid $MnCl^3$	Chlor Cl^3	0,65748	1,31496
25) Mangansuperchlorid $MnCl^6$	Chlor Cl^6	0,79335	1,58670
26) Eisenchlorür $FeCl^2$	Chlor Cl^2	0,56615	1,13230

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,90068	2,53424	3,16780	3,80136	4,43492	5,06848	5,70204
2,20956	2,94608	3,68260	4,41912	5,15564	5,89216	6,62868
2,38512	3,18016	3,97520	4,77024	5,56528	6,36032	7,15536
2,00103	2,66804	3,33505	4,00206	4,66907	5,33608	6,00309
1,11822	1,49096	1,86370	2,23644	2,60918	2,98192	3,35466
1,57248	2,09664	2,62080	3,14496	3,66912	4,19328	4,71744
1,30527	1,74036	2,17545	2,61054	3,04563	3,48072	3,91581
1,60809	2,14412	2,68015	3,21618	3,75221	4,28824	4,82427
1,83720	2,44960	3,06200	3,67440	4,28680	4,89920	5,51160
1,68405	2,24540	2,80675	3,36810	3,92945	4,49080	5,05215
1,97244	2,62992	3,28740	3,94488	4,60236	5,25984	5,91732
2,38005	3,17340	3,96675	4,76010	5,55345	6,34680	7,14015
1,69845	2,26460	2,83075	3,39690	3,96305	4,52920	5,09535

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XII. Chlor. Cl.			
27) Eisenchlorid $FeCl^3$	Chlor Cl^3	0,66187	1,32374
28) Chlorzink $ZnCl^2$	Chlor Cl^2	0,52330	1,04660
29) Chlorkobalt $CoCl^2$	Chlor Cl^2	0,54538	1,09076
30) Chlornickel $NiCl^2$	Chlor Cl^2	0,54492	1,08984
31) Chlorcadmium $CdCl^2$	Chlor Cl^2	0,38849	0,77698
32) Chlorblei $PbCl^2$	Chlor Cl^2	0,25481	0,50962
33) Chlorwismuth $BiCl$	Chlor Cl	0,33293	0,66586
34) Uranchlorür UCl^2	Chlor Cl^2	0,14035	0,28070
35) Uranchlorid UCl^3	Chlor Cl^3	0,19671	0,39342
36) Kupferchlorür $CuCl$	Chlor Cl	0,35870	0,71740
37) Kupferchlorid $CuCl^2$	Chlor Cl^2	0,52801	1,05602
38) Chlorsilber $AgCl^2$	Chlor Cl^2	0,24670	0,49340
39) Chlorsilber $AgCl^2$	Chlorwasserstoffsäure ClH	0,25366	0,50732

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,98561	2,64748	3,30935	3,97122	4,63309	5,29496	5,95683
1,56990	2,09320	2,61650	3,13980	3,66310	4,18640	4,70970
1,63614	2,18152	2,72690	3,27228	3,81766	4,36304	4,90842
1,63476	2,17968	2,72460	3,26952	3,81444	4,35936	4,90428
1,16547	1,55396	1,94245	2,33094	2,71943	3,10792	3,49641
0,76443	1,01924	1,27405	1,52886	1,78367	2,03848	2,29329
0,99879	1,33172	1,66465	1,99758	2,33051	2,66344	2,99637
0,42105	0,56140	0,70175	0,84210	0,98245	1,12280	1,26315
0,59013	0,78684	0,98355	1,18026	1,37697	1,57368	1,77039
1,07610	1,43480	1,79350	2,15220	2,51090	2,86960	3,22830
1,58403	2,11204	2,64005	3,16806	3,69607	4,22408	4,75209
0,74010	0,98680	1,23350	1,48020	1,72690	1,97360	2,22030
0,76098	1,01464	1,26830	1,52196	1,77562	2,02928	2,28294

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XII. Chlor. Cl.			
40) Quecksilberchlorür $HgCl$	Chlor Cl	0,14883	0,29766
41) Quecksilberchlorid $HgCl^2$	Chlor Cl^2	0,25909	0,51818
42) Rhodiumchlorür RCl^2	Chlor Cl^2	0,40460	0,80920
43) Rhodiumchlorid RCl^3	Chlor Cl^3	0,50478	1,00956
44) Palladiumchlorür Pd€l	Chlor Cl^2	0,39933	0,79866
45) Palladiumchlorid Pd€l²	Chlor €l²	0,57074	1,14148
46) Iridiumchlorür $JrCl^2$	Chlor Cl^2	0,26413	0,52826
47) Iridiumsesquichlorür $JrCl^3$	Chlor Cl^3	0,34997	0,69994
48) Iridiumchlorid $JrCl^4$	Chlor Cl^4	0,41788	0,83576
49) Iridiumsesquichlorid $JrCl^6$	Chlor Cl^6	0,51849	1,03698
50) Osmiumchlorür $OsCl^2$	Chlor Cl^2	0,26241	0,52482
51) Osmiumsesquichlorür $OsCl^3$	Chlor Cl^3	0,34796	0,69592
52) Osmiumchlorid $OsCl^4$	Chlor Cl^4	0,41573	0,83146

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,44649	0,59532	0,74415	0,89298	1,04181	1,19064	1,33947
0,77727	1,03636	1,29545	1,55454	1,81363	2,07272	2,33181
1,21380	1,61840	2,02300	2,42760	2,83220	3,23680	3,64140
1,51434	2,01912	2,52390	3,02868	3,53346	4,03824	4,54302
1,19799	1,59732	1,99665	2,39598	2,79531	3,19464	3,59397
1,71222	2,28296	2,85370	3,42444	3,99518	4,56592	5,13666
0,79239	1,05652	1,32065	1,58478	1,84891	2,11304	2,37717
1,04991	1,39988	1,74985	2,09982	2,44979	2,79976	3,14973
1,25364	1,67152	2,08940	2,50728	2,92516	3,34304	3,76092
1,55547	2,07396	2,59245	3,11094	3,62943	4,14792	4,66641
0,78723	1,04964	1,31205	1,57446	1,83687	2,09928	2,36169
1,04388	1,39184	1,73980	2,08776	2,43572	2,78368	3,13164
1,24719	1,66292	2,07865	2,49438	2,91011	3,32584	3,74157

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XII. Chlor. Cl.			
53) Osmiumsesquichlorid $OsCl^6$	Chlor Cl^6	0,51628	1,03256
54) Platinchlorür $PtCl$	Chlor Cl	0,26413	0,52826
55) Platinchlorid $PtCl^2$	Chlor Cl^2	0,41788	0,83576
56) Goldchlorür $AuCl$	Chlor Cl	0,15114	0,30228
57) Goldchlorid $AuCl^3$	Chlor Cl^3	0,34818	0,69636
58) Zinnchlorür $SnCl^2$	Chlor Cl^2	0,37578	0,75156
59) Zinnchlorid $SnCl^4$	Chlor Cl^4	0,54628	1,09256
60) Chlortitan $TiCl^2$	Chlor Cl^2	0,74458	1,48916
61) Antimonchlorür $SbCl^3$	Chlor Cl^3	0,45155	0,90310
62) Antimonchlorid $SbCl^5$	Chlor Cl^5	0,57845	1,15690
63) Wolframchlorür WCl^2	Chlor Cl^2	0,42799	0,85598
64) Wolframchlorid WCl^3	Chlor Cl^3	0,52882	1,05764
65) Molybdänchlorür $MoCl$	Chlor Cl	0,42515	0,85030

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,54884	2,06512	2,58140	3,09768	3,61396	4,13024	4,64652
0,79239	1,05652	1,32065	1,58478	1,84891	2,11304	2,37717
1,25364	1,67152	2,08940	2,50728	2,92516	3,34304	3,76092
0,45342	0,60456	0,75570	0,90684	1,05798	1,20912	1,36026
1,04454	1,39272	1,74090	2,08908	2,43726	2,78544	3,13362
1,12734	1,50312	1,87890	2,25468	2,63046	3,00624	3,38202
1,63884	2,18512	2,73140	3,27768	3,82396	4,37024	4,91652
2,23374	2,97832	3,72290	4,46748	5,21206	5,95664	6,70122
1,35465	1,80620	2,25775	2,70930	3,16085	3,61240	4,06395
1,73535	2,31380	2,89225	3,47070	4,04915	4,62760	5,20605
1,28397	1,71196	2,13995	2,56794	2,99593	3,42392	3,85191
1,58646	2,11528	2,64410	3,17292	3,70174	4,23056	4,75938
1,27545	1,70060	2,12575	2,55090	2,97605	3,40120	3,82635

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XII. Chlor. Cl.			
66) Molybdänchlorid Mo Ȼl^{2}	Chlor Ȼl^{2}	0,59664	1,19328
67) Molybdänsuperchlorid Mo Ȼl^{3}	Chlor Ȼl^{3}	0,68932	1,37864
68) Vanadinchlorür V Ȼl^{2}	Chlor Ȼl^{2}	0,50846	1,01692
69) Vanadinchlorid V Ȼl^{3}	Chlor Ȼl^{3}	0,60809	1,21618
70) Chromchlorür Ȼr Ȼl^{3}	Chlor Ȼl^{3}	0,65365	1,30730
71) Chromchlorid Cr Ȼl^{3}	Chlor Ȼl^{3}	0,79056	1,58112
72) Arsenikchlorür As Ȼl^{3}	Chlor Ȼl^{3}	0,58551	1,17102
73) Arsenikchlorid As Ȼl^{5}	Chlor Ȼl^{5}	0,70188	1,40376
74) Tellurchlorür Te Cl^{2}	Chlor Cl^{2}	0,35561	0,71122
75) Tellurchlorid Te Cl^{4}	Chlor Cl^{4}	0,52465	1,04930
76) Selenchlorür Se Cl	Chlor Cl	0,30915	0,61830
77) Selenchlorid Se Cl^{4}	Chlor Cl^{4}	0,64158	1,28316
78) Chlorschwefel S Cl	Chlor Cl	0,52386	1,04772

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,78992	2,38656	2,98320	3,57984	4,17648	4,77312	5,36976
2,06796	2,75728	3,44660	4,13592	4,82524	5,51456	6,20388
1,52538	2,03384	2,54230	3,05076	3,55922	4,06768	4,57614
1,82427	2,43236	3,04045	3,64854	4,25663	4,86472	5,47281
1,96095	2,61460	3,26825	3,92190	4,57555	5,22920	5,88285
2,37168	3,16224	3,95280	4,74336	5,53392	6,32448	7,11504
1,75653	2,34204	2,92755	3,51306	4,09857	4,68408	5,26959
2,10564	2,80752	3,50940	4,21128	4,91316	5,61504	6,31692
1,06683	1,42244	1,77805	2,13366	2,48927	2,84488	3,20049
1,57395	2,09860	2,62325	3,14790	3,67255	4,19720	4,72185
0,92745	1,23660	1,54575	1,85490	2,16405	2,47320	2,78235
1,92474	2,56632	3,20790	3,84948	4,49106	5,13264	5,77422
1,57158	2,09544	2,61930	3,14316	3,66702	4,19088	4,71474

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XII. Chlor. Cl.			
79) Schwefelchlorid	Chlor	0,81484	1,62968
S Cl^{4}	Cl^{4}		
80) Schwefelsuperchlorid	Chlor	0,86844	1,73688
S Cl^{6}	Cl^{6}		
81) Phosphorchlorür	Chlor	0,77195	1,54390
P€l^{3}	€l^{3}		
82) Phosphorchlorid	Chlor	0,84943	1,69886
P€l^{5}	€l^{5}		
83) Chlorkiesel	Chlor	0,82716	1,65432
Si €l^{3}	€l^{3}		
84) Chlortantal	Chlor	0,36529	0,73058
Ta €l^{3}	€l^{3}		
85) Erste Chlorkohle	Chlor	0,74330	1,48660
C Cl	Cl		
86) Zweite Chlorkohle	Chlor	0,85275	1,70550
C Cl^{2}	Cl^{2}		
87) Dritte Chlorkohle	Chlor	0,89676	1,79352
C Cl^{3}	Cl^{3}		
88) Chlorbor	Chlor	0,90711	1,81422
B €l^{3}	€l^{3}		
89) Chlorbrom	Chlor	0,69188	1,38376
Br €l^{5}	€l^{5}		
90) Chlorjod	Chlor	0,58373	1,16746
J €l^{5}	€l^{5}		
91) Chlorstickstoff	Chlor	0,88237	1,76474
N €l^{3}	€l^{3}		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,44452	3,25936	4,07420	4,88904	5,70388	6,51872	7,33356
2,60532	3,47376	4,34220	5,21064	6,07908	6,94752	7,81596
2,31585	3,08780	3,85975	4,63170	5,40365	6,17560	6,94755
2,54829	3,39772	4,24715	5,09658	5,94601	6,79544	7,64487
2,48148	3,30864	4,13580	4,96296	5,79012	6,61728	7,44444
1,09587	1,46116	1,82645	2,19174	2,55703	2,92232	3,28761
2,22990	2,97320	3,71650	4,45980	5,20310	5,94640	6,68970
2,55825	3,41100	4,26375	5,11650	5,96925	6,82200	7,67475
2,69028	3,58704	4,48380	5,38056	6,27732	7,17408	8,07084
2,72133	3,62844	4,53555	5,44266	6,34977	7,25688	8,16399
2,07564	2,76752	3,45940	4,15128	4,84316	5,53504	6,22692
1,75119	2,33492	2,91865	3,50238	4,08611	4,66984	5,25357
2,64711	3,52948	4,41185	5,29422	6,17659	7,05896	7,94133

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XII. Chlor. Cl.			
92) Chlorwasserstoff $\overline{H}\overline{Cl}$	Chlor $\overline{Cl}$	0,97258	1,94516
XIII. Chrom. Cr.			
1) Chromoxyd $\overline{Cr}O^3$	Chrom $\overline{Cr}$	0,70109	1,40217
2) Chromoxyd $\overline{Cr}O^3$	Sauerstoff O^3	0,29891	0,59783
3) Chromsäure CrO^3	Chrom Cr	0,53975	1,07950
4) Chromsäure CrO^3	Sauerstoff O^3	0,46025	0,92050
5) Chromoxyd $\overline{Cr}O^3$	Chromsäure $2CrO^3$	1,29891	2,59782
6) Chromsaure Baryterde $BaO + CrO^3$	Chromsäure CrO^3	0,40518	0,81036
7) Chromsaures Bleioxyd $PbO + CrO^3$	Chromsäure CrO^3	0,31853	0,63706
XIV. Eisen. Fe.			
1) Eisenoxydul FeO	Eisen Fe	0,77232	1,54464

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,91774	3,89032	4,86290	5,83548	6,80806	7,78064	8,75322
2,10326	2,80435	3,50543	4,20652	4,90761	5,60870	6,30978
0,89674	1,19565	1,49457	1,79348	2,09239	2,39130	2,69022
1,61925	2,15900	2,69874	3,23849	3,77824	4,31799	4,85774
1,38075	1,84100	2,30126	2,76151	3,22176	3,68201	4,14226
3,89673	5,19564	6,49455	7,79346	9,09237	10,39128	11,69019
1,21554	1,62072	2,02590	2,43108	2,83626	3,24144	3,64662
0,95559	1,27412	1,59265	1,91118	2,22971	2,54824	2,86677
2,31696	3,08928	3,86160	4,63392	5,40624	6,17856	6,95088

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XIV. Eisen. Fe.			
2) Eisenoxydul FeO	Sauerstoff O	0,22768	0,45536
3) Eisenoxyd FeO^3	Eisen Fe	0,69338	1,38677
4) Eisenoxyd FeO^3	Sauerstoff O^3	0,30662	0,61323
5) Eisenoxyd FeO^3	Eisenoxydul FeO^2	0,89780	1,79560
6) Eisen Fe	Eisenoxyd FeO^3	1,44220	2,88440
7) Eisen Fe	Eisenoxydul FeO	1,29480	2,58960
8) Eisen Fe	Sauerstoff O	0,29480	0,58960
9) Eisen Fe	Sauerstoff O^3	0,44220	0,88440
10) Sauerstoff O	Eisenoxydul 2FeO	8,78426	1,756852
11) Sauerstoff O	Eisenoxydul FeO	4,39213	8,78426
12) Sauerstoff O^3	Eisenoxyd FeO^3	3,26142	6,52284
13) Schwefel S	Eisenoxyd FeO^3	4,86380	9,72760
14) Chlor Cl	Eisenoxyd FeO^3	2,21038	4,42076

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,68304	0,91072	1,13840	1,36608	1,59376	1,82144	2,04912
2,08015	2,77354	3,46692	4,16031	4,85369	5,54708	6,24046
0,91985	1,22646	1,53308	1,83969	2,14631	2,45292	2,75954
2,69340	3,59120	4,48900	5,38680	6,28460	7,18240	8,08020
4,32660	5,76880	7,21100	8,65320	10,09540	11,53760	12,97980
3,88440	5,17920	6,47400	7,76880	9,06360	10,35840	11,65320
0,88440	1,17920	1,47400	1,76880	2,06360	2,35840	2,65320
1,32660	1,76880	2,21100	2,65320	3,09540	3,53760	3,97980
26,35278	35,13704	43,92130	52,70556	61,48982	70,27408	79,05834
13,17639	17,56852	21,96065	26,35278	30,74491	35,13704	39,52917
9,78426	13,04568	16,30710	19,56852	22,82994	26,09136	29,35278
14,59140	19,45520	24,31900	29,18280	34,04660	38,91040	43,77420
6,63114	8,84152	11,05190	13,26228	15,47266	17,68304	19,89342

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XIV. Eisen Fe.			
15) Gold Au	Eisenoxydul 6FeO	1,06004	2,12008

Bemer-

Die 6te und 7te Reihe dieser Tafel zeigen an, wie viel Eisenoxyd und wie viel Eisenoxydul einer gefundenen Menge von metallischem Eisen entspricht. Diese Berechnungen kommen vor, wenn man in einer Verbindung von Eisenoxyd und Eisenoxydul die Mengen beider auf die Weise bestimmen will, dafs man die Verbindung vermittelst Wasserstoffgas reducirt, und die Mengen des erzeugten Wassers und des reducirten Eisens wägt (S. 93.). Es kann dies auf mehrere Arten geschehen.

Man hätte z. B. bei einem Versuche aus einer Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul, welche 3,449 Grammen wiegt, 2,506 Grm. reducirten Eisens und 1,061 Grm. Wasser erhalten. Aus der XLVII. Tafel erster Reihe wird man ersehen, dafs in letzterem 0,943 Grm. Sauerstoff enthalten sind, welche Menge in beiden Oxyden des Eisens vor dem Versuche enthalten war. Aus der 9ten Reihe dieser XIV. Tafel indessen ersieht man, dafs 2,506 Grm. metallisches Eisen 1,108 Grm. Sauerstoff bedürfen, um sich in Eisenoxyd zu verwandeln. Zieht man von dieser Menge die im erhaltenen Wasser befindliche Menge Sauerstoff (0,943 Grm.) ab, so erhält man 0,165 Grm. Diese Menge Sauerstoff würde das in der Verbindung enthaltene Eisenoxydul aufgenommen haben, wenn es in Eisenoxyd verwandelt worden wäre. Nun aber ersieht man aus der 10ten Reihe in dieser XIV. Tafel, dafs einer Menge von 0,165 Grm. Sauerstoff eine Menge von 1,450 Grm. Eisenoxydul entspricht, wenn diese nämlich durch Hinzutreten

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
3,18012	4,24016	5,30020	6,36024	7,42028	8,48032	9,54036

kungen.

von jener Menge Sauerstoff in Eisenoxyd verwandelt worden ist, während die 11te Reihe den Sauerstoff anzeigt, der im Eisenoxydul enthalten ist. Zieht man jene Menge von 1,450 Grm. Eisenoxydul von 3,449 Grm. ab, so erhält man 1,999 Grm. Eisenoxyd.

Man kann auch dasselbe Resultat erhalten, wenn man die Menge der Verbindung von Eisenoxyd und von Eisenoxydul nicht gewogen hat, sondern nur weiſs, daſs dieselbe durch die Reduction vermittelst Wasserstoffgas 2,506 Grm. reducirtes Eisen und 1,061 Grm. Wasser gegeben haben. Die Menge des Eisenoxyduls berechnet man dann wie vorher zu 1,450 Grm.; die Menge des Eisenoxyds hingegen findet man auf die Weise, daſs man zuerst den Sauerstoff, welchen das Oxydul enthält, entweder aus der 2ten Reihe dieser XIV. Tafel zu 0,330 Grm. berechnet, oder jene 0,165 Grm. Sauerstoff, von welchen man aus dem vorhergehenden Beispiele weiſs, daſs sie 1,450 Grm. Eisenoxydul in Oxyd verwandeln würden, verdoppelt. Diese Sauerstoffmenge zieht man von 0,943 Grm. ab, d. h. von der Sauerstoffmenge, welche das gebildete Wasser enthält. Die erhaltenen 0,613 Grm. Sauerstoff, welche das Eisenoxyd enthält, entsprechen nach der 12ten Reihe der XIV. Tafel 1,999 Grm. Eisenoxyd.

Hat man eine gewogene Menge einer Verbindung von Eisenoxydul und von Eisenoxyd durch Salpetersäure oxydirt, und das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt (S. 92.), so kann man aus der Gewichtszunahme, welche in Sauerstoff besteht,

nach der 10ten Reihe der Tafel die Menge des Eisenoxyduls berechnen. Betrug die Menge der Verbindung 3,499 Grm., und wog das erhaltene Eisenoxyd 3,614 Grm., so zeigt der erhaltene Ueberschufs von 0,165 Grm. Sauerstoff nach der 10ten Reihe 1,450 Grm. Eisenoxydul an, und diese waren folglich in der Verbindung mit 1,999 Grm. Eisenoxyd verbunden.

Die 13te Reihe der XIV. Tafel zeigt, wenn man in einer Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul ersteres vermittelst Schwefelwasserstoffgas bestimmen will (S. 98.), einer wie grofsen Menge von Eisenoxyd der erhaltene Schwefel entspricht.

Die 14te Reihe der Tafel giebt an, wenn in einer Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul ersteres vermittelst Silberpulver bestimmt werden soll (S. 100.), welche Menge von Eisenoxyd der Menge Chlor entspricht, welche das Silber aufgenommen hat.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XV. Fluor. F.			
1) Fluorbor BF^3	Fluor F^3	0,83761	1,67522
2) Fluorkiesel SiF^3	Fluor F^3	0,71653	1,43306
3) Sauerstoff O	Fluor F	2,33800	4,67600
4) Fluorwasserstoff HF	Fluor F	0,94933	1,89866
5) Wasser HO	Fluorwasserstoff HF	2,18954	4,37908
6) Fluorcalcium CaF	Fluor F	0,47732	0,95464

Durch die 15te Reihe der Tafel ersieht man die Menge des Eisenoxyduls aus einer gefundenen Menge von Gold, wenn man ersteres in einer Verbindung von Eisenoxyd und Eisenoxydul durch eine Auflösung von Natriumgoldchlorid bestimmen will (S. 102.).

Bei einer Vergleichung der Zahlen der 10ten, 13ten, 14ten und 15ten Reihe der XIV. Tafel ergiebt sich, dafs bei der Bestimmung des Eisenoxyds und des Eisenoxyduls, in Verbindungen beider, bei der Methode das Oxydul zu bestimmen, indem man es in Oxyd verwandelt (10te Reihe), ein sehr kleiner Fehler im Versuch einen grofsen Fehler im Resultate hervorbringen mufs. Es findet dies in einem geringeren Grade statt bei der Bestimmung des Eisenoxyds durch Schwefelwasserstoffgas, und in einem noch geringeren bei der Bestimmung desselben durch Silberpulver, und bei der Bestimmung des Eisenoxyduls durch Natriumgoldchlorid.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,51283	3,35044	4,18805	5,02566	5,86327	6,70088	7,53849
2,14959	2,86612	3,58265	4,29918	5,01571	5,73224	6,44877
7,01400	9,35200	11,69000	14,02800	16,36600	18,70400	21,04200
2,84799	3,79732	4,74665	5,69598	6,64531	7,59464	8,54397
6,56862	8,75816	10,94770	13,13724	15,32678	17,51632	19,70586
1,43196	1,90928	2,38660	2,86392	3,34124	3,81856	4,29588

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.

XV. Fluor. F.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
7) Fluorcalcium CaF	Fluorwasserstoff HF	0,50280	1,00560
8) Kieselfluornatrium $Na^3F^3 + Si^2F^6$	Natrium $3 Na$	0,24709	0,49418
9) Fluornatrium NaF	Fluor F	0,44559	0,89118

XVI. Gold. Au.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
1) Goldoxydul AuO	Gold Au	0,96133	1,92266
2) Goldoxydul AuO	Sauerstoff O	0,03867	0,07734
3) Goldoxyd AuO^3	Gold Au	0,89232	1,78464
4) Goldoxyd AuO^3	Sauerstoff O^3	0,10768	0,21536
5) Gold Au	Goldoxyd AuO^3	1,12067	2,24134
6) Gold Au	Goldchlorid $AuCl^3$	1,53417	3,06834

XVII. Jod. J.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
1) Jodichte Säure JO^2	Jod J	0,88753	1,77506

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,50840	2,01120	2,51400	3,01680	3,51960	4,02240	4,52520
0,74127	0,98836	1,23545	1,48254	1,72963	1,97672	2,22381
1,33677	1,78236	2,22795	2,67354	3,11913	3,56472	4,01031
2,88399	3,84532	4,80665	5,76799	6,72932	7,69065	8,65198
0,11601	0,15468	0,19335	0,23201	0,27068	0,30935	0,34802
2,67696	3,56928	4,46160	5,35392	6,24624	7,13856	8,03088
0,32304	0,43072	0,53840	0,64608	0,75376	0,86144	0,96912
3,36201	4,48268	5,60335	6,72402	7,84469	8,96536	10,08603
4,60251	6,13668	7,67085	9,20502	10,73919	12,27336	13,80753
2,66260	3,55013	4,43766	5,32519	6,21272	7,10026	7,98779

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XVII. Jod. J.			
2) Jodichte Säure	Sauerstoff	0,11247	0,22494
JO^2	O^2		
3) Jodsäure	Jod	0,75942	1,51884
JO^5	J		
4) Jodsäure	Sauerstoff	0,24058	0,48116
JO^5	O^5		
5) Ueberjodsäure	Jod	0,69275	1,38550
JO^7	J		
6) Ueberjodsäure	Sauerstoff	0,30725	0,61450
JO^7	O^7		
7) Sauerstoff	Jod	15,78290	31,56580
O	J		
8) Jodsilber	Jod	0,53868	1,07736
Ag J	J		
9) Jodsilber	Jodwasserstoff	0,54294	1,08588
Ag J	H J		
10) Kupferjodür	Jod	0,66604	1,33208
Cu J	J		
11) Kupferjodür	Jodwasserstoff	0,67130	1,34260
Cu J	$\frac{1}{2}$ H J		
12) Jodwasserstoff	Jod	0,99216	1,98432
H J	J		
13) Jod	Sauerstoff	0,06336	0,12672
J	O		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,33740	0,44987	0,56234	0,67481	0,78728	0,89974	1,01221
2,27825	3,03767	3,79709	4,55651	5,31593	6,07534	6,83476
0,72175	0,96233	1,20291	1,44349	1,68407	1,92466	2,16524
2,07825	2,77100	3,46375	4,15650	4,84925	5,54200	6,23475
0,92175	1,22900	1,53625	1,84350	2,15075	2,45800	2,76525
47,34870	63,13160	78,91450	94,69740	110,48030	126,26320	142,04610
1,61604	2,15472	2,69340	3,23208	3,77076	4,30944	4,84812
1,62882	2,17176	2,71470	3,25764	3,80058	4,34352	4,88646
1,99812	2,66416	3,33020	3,99624	4,66228	5,32832	5,99436
2,01390	2,68520	3,35650	4,02780	4,69910	5,37040	6,04170
2,97648	3,96864	4,96080	5,95296	6,94512	7,93728	8,92944
0,19008	0,25344	0,31680	0,38016	0,44352	0,50688	0,57024

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XVIII. Iridium. Jr.			
1) Iridiumoxydul JrO	Iridium Jr	0,92500	1,84999
2) Iridiumoxydul JrO	Sauerstoff O	0,07500	0,15001
3) Iridiumsesquioxydul JrO^3	Iridium Jr	0,89156	1,78312
4) Iridiumsesquioxydul JrO^3	Sauerstoff O^3	0,10844	0,21688
5) Iridiumoxyd JrO^2	Iridium Jr	0,86046	1,72092
6) Iridiumoxyd JrO^2	Sauerstoff O^2	0,13954	0,27908
7) Iridiumsesquioxyd JrO^3	Iridium Jr	0,80434	1,60868
8) Iridiumsesquioxyd JrO^3	Sauerstoff O^3	0,19566	0,39132
9) Kaliumiridiumchlorid $JrCl^4 + KCl^2$	Iridium Jr	0,40420	0,80840
10) Ammoniumiridiumchlorid $JrCl^4 + NH^3Cl^2H^2$	Iridium Jr	0,44232	0,88464
11) Iridium Jr	Iridiumchlorid $JrCl^4$	1,71785	3,43570

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,77499	3,69998	4,62498	5,54998	6,47497	7,39997	8,32496
0,22501	0,30002	0,37502	0,45002	0,52503	0,60003	0,67504
2,67468	3,56624	4,45780	5,34936	6,24092	7,13248	8,02404
0,32532	0,43376	0,54220	0,65064	0,75908	0,86752	0,97596
2,58137	3,44183	4,30229	5,16275	6,02321	6,88366	7,74412
0,41863	0,55817	0,69771	0,83725	0,97679	1,11634	1,25588
2,41301	3,21735	4,02169	4,82603	5,63037	6,43470	7,23904
0,58699	0,78265	0,97831	1,17397	1,36963	1,56530	1,76096
1,21260	1,61680	2,02100	2,42520	2,82940	3,23360	3,63780
1,32696	1,76928	2,21160	2,65392	3,09624	3,53856	3,98088
5,15355	6,87220	8,58925	10,30710	12,02495	13,74280	15,46065

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XIX. Kalium. K.			
1) Kali KO	Kalium K	0,83048	1,66097
2) Kali KO	Sauerstoff O	0,16952	0,33903
3) Schwefelsaures Kali $KO+SO^3$	Kali KO	0,54067	1,08134
4) Chlorkalium KCl^2	Kali KO	0,63257	1,26514
5) Chlorkalium KCl^2	Kalium K	0,52534	1,05068
6) Kohlensaures Kali $KO+CO^2$	Kali KO	0,68092	1,36184
7) Salpetersaures Kali $KO+NO^5$	Kali KO	0,46562	0,93124
8) Kaliumplatinchlorid $PtCl^4+KCl^2$	Kali KO	0,19334	0,38668
9) Kaliumplatinchlorid $PtCl^4+KCl^2$	Chlorkalium KCl^2	0,30565	0,61130
10) Platin Pt	Kali KO	0,47834	0,95668

XX. Kiesel. Si.

1) Kieselsäure SiO^3	Kiesel Si	0,48050	0,96100
2) Kieselsäure SiO^3	Sauerstoff O^3	0,51950	1,03900

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,49145	3,32194	4,15242	4,98290	5,81339	6,64387	7,47436
0,50855	0,67806	0,84758	1,01710	1,18661	1,35613	1,52564
1,62201	2,16268	2,70335	3,24402	3,78469	4,32536	4,86603
1,89771	2,53028	3,16285	3,79542	4,42799	5,06056	5,69313
1,57602	2,10136	2,62670	3,15204	3,67738	4,20272	4,72806
2,04276	2,72368	3,40460	4,08552	4,76644	5,44736	6,12828
1,39686	1,86248	2,32810	2,79372	3,25934	3,72496	4,19058
0,58002	0,77336	0,96670	1,16004	1,35338	1,54672	1,74006
0,91695	1,22260	1,52825	1,83390	2,13955	2,44520	2,75085
1,43502	1,91336	2,39170	2,87004	3,34838	3,82672	4,30506
1,44150	1,92200	2,40250	2,88300	3,36350	3,84400	4,32500
1,55850	2,07800	2,59750	3,11700	3,63650	4,15600	4,67500

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXI. Kobalt. Co.			
1) Kobaltoxyd $\mathrm{Co\,O}$	Kobalt Co	0,78678	1,57355
2) Kobaltoxyd $\mathrm{Co\,O}$	Sauerstoff O	0,21322	0,42645
3) Kobaltsuperoxyd $\mathrm{\overline{Co}\,O^3}$	Kobalt $\mathrm{\overline{Co}}$	0,71098	1,42196
4) Kobaltsuperoxyd $\mathrm{\overline{Co}\,O^3}$	Sauerstoff $\mathrm{O^3}$	0,28902	0,57804
5) Kobalt Co	Kobaltoxyd $\mathrm{Co\,O}$	1,27101	2,54202
XXII. Kohle. C.			
1) Kohlenoxyd CO	Kohle C	0,43323	0,86645
2) Kohlenoxyd CO	Sauerstoff O	0,56677	1,13355
3) Oxalsäure $\mathrm{\overline{C}O^3}$	Kohle $\mathrm{\overline{C}}$	0,33757	0,67514
4) Oxalsäure $\mathrm{\overline{C}O^3}$	Sauerstoff $\mathrm{O^3}$	0,66243	1,32486
5) Kohlensäure $\mathrm{CO^2}$	Kohle C	0,27651	0,55302
6) Kohlensäure $\mathrm{CO^2}$	Sauerstoff $\mathrm{O^2}$	0,72349	1,44698

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,36033	3,14710	3,93388	4,72066	5,50743	6,29421	7,08098
0,63967	0,85290	1,06612	1,27934	1,49257	1,70579	1,91902
2,13293	2,84391	3,55489	4,26587	4,97685	5,68782	6,39880
0,86707	1,15609	1,44511	1,73413	2,02315	2,31218	2,60120
3,81303	5,08404	6,35505	7,62606	8,89707	10,16808	11,43909
1,29968	1,73290	2,16613	2,59936	3,03258	3,46581	3,89903
1,70032	2,26710	2,83387	3,40064	3,96742	4,53419	5,10097
1,01271	1,35028	1,68785	2,02542	2,36299	2,70056	3,03813
1,98729	2,64972	3,31215	3,97458	4,63701	5,29944	5,96187
0,82952	1,10603	1,38254	1,65905	1,93556	2,21206	2,48857
2,17048	2,89397	3,61746	4,34095	5,06444	5,78794	6,51143

XXII. Kohle. C.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
7) Kohlensäure CO^2	Kohlenoxyd CO	0,63825	1,27650
8) Kohlensäure CO^2	Oxalsäure $\frac{1}{2}$ C̶O³	0,81913	1,63826
9) Kohlensaure Kalkerde $CaO + CO^2$	Oxalsäure $\frac{1}{2}$ C̶O³	0,35803	0,71606
10) Kohlens. Kalkerde $CaO + CO^2$	Kohlensäure CO^2	0,43708	0,87416
11) Kohlens. Baryterde $BaO + CO^2$	Kohlensäure CO^2	0,22414	0,44828

XXIII. Kupfer. Cu.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
1) Kupferoxydul C̶uO	Kupfer C̶u	0,88782	1,77563
2) Kupferoxydul C̶uO	Sauerstoff O	0,11218	0,22437
3) Kupferoxyd CuO	Kupfer Cu	0,79826	1,59653
4) Kupferoxyd CuO	Sauerstoff O	0,20174	0,40347
5) Kupferoxyd CuO	Kupferoxydul $\frac{1}{2}$ C̶uO	0,89913	1,79826
6) Erstes Schwefelkupfer C̶uS	Kupfer C̶u	0,79733	1,59466

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,91475	2,55300	3,19125	3,82950	4,46775	5,10600	5,74425
2,45739	3,27652	4,09565	4,91478	5,73391	6,55304	7,37217
1,07409	1,43212	1,79015	2,14818	2,50621	2,86424	3,22227
1,31124	1,74832	2,18540	2,62248	3,05956	3,49664	3,93372
0,67242	0,89656	1,12070	1,34484	1,56898	1,79312	2,01726
2,66345	3,55126	4,43908	5,32690	6,21471	7,10253	7,99034
0,33655	0,44874	0,56092	0,67310	0,78529	0,89747	1,00966
2,39479	3,19305	3,99131	4,78958	5,58784	6,38610	7,18437
0,60521	0,80695	1,00869	1,21042	1,41216	1,61390	1,81563
2,69739	3,59652	4,49565	5,39478	6,29391	7,19304	8,09217
2,39199	3,18932	3,98665	4,78398	5,58131	6,37864	7,17597

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXIII. Kupfer. Cu.			
7) Zweit. Schwefelkupfer CuS	Kupfer Cu	0,66296	1,32592
XXIV. Lithium. L.			
1) Lithion LO	Lithium L	0,44850	0,89700
2) Lithion LO	Sauerstoff O	0,55150	1,10300
3) Schwefelsaures Lithion $LO+SO^3$	Lithion LO	0,26568	0,53136
4) Kohlensaures Lithion $LO+CO^2$	Lithion LO	0,39610	0,79220
5) Chlorlithium LCl^2	Lithion LO	0,34605	0,69210
6) Chlorlithium LCl^2	Lithium L	0,15520	0,31040
7) Phosphorsaures Natronlithion $(2LO+PO^5)+(2NaO+PO^5)$	Lithion $2LO$	0,12381	0,24762
XXV. Magnesium. Mg.			
1) Talkerde MgO	Magnesium Mg	0,61293	1,22587

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,98888	2,65184	3,31480	3,97776	4,64072	5,30368	5,96664
1,34550	1,79400	2,24250	2,69100	3,13950	3,58800	4,03650
1,65450	2,20600	2,75750	3,30900	3,86050	4,41200	4,96350
0,79704	1,06272	1,32840	1,59408	1,85976	2,12544	2,39112
1,18830	1,58440	1,98050	2,37660	2,77270	3,16880	3,56490
1,03815	1,38420	1,73025	2,07630	2,42235	2,76840	3,11445
0,46560	0,62080	0,77660	0,93120	1,08640	1,24160	1,39680
0,37143	0,49524	0,61905	0,74286	0,86667	0,99048	1,11429
1,83880	2,45173	3,06466	3,67760	4,29053	4,90346	5,51640

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXV. Magnesium. Mg.			
2) Talkerde MgO	Sauerstoff O	0,38707	0,77413
3) Schwefels. Talkerde $MgO+SO^3$	Talkerde MgO	0,34015	0,68030
4) Phosphors. Talkerde $2MgO+PO^5$	Talkerde $2MgO$	0,36671	0,73342
5) Phosphors. Talkerde $2MgO+PO^5$	Kohlens. Talkerde $2MgO+2CO^2$	0,75910	1,51820

XXVI. Mangan. Mn.

1) Manganoxydul MnO	Mangan Mn	0,77573	1,55147
2) Manganoxydul MnO	Sauerstoff O	0,22427	0,44853
3) Manganoxyd MnO^3	Mangan Mn	0,69752	1,39504
4) Manganoxyd MnO^3	Sauerstoff O^3	0,30248	0,60496
5) Mangansuperoxyd MnO^2	Mangan Mn	0,63363	1,26726
6) Mangansuperoxyd MnO^2	Sauerstoff O^2	0,36637	0,73274
7) Mangansäure MnO^3	Mangan Mn	0,53553	1,07106

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,16120	1,54827	1,93534	2,32240	2,70947	3,09654	3,48360
1,02045	1,36060	1,70075	2,04090	2,38105	2,72120	3,06135
1,10013	1,46684	1,83355	2,20026	2,56697	2,93368	3,30039
2,27730	3,03640	3,79550	4,55460	5,31370	6,07280	6,83190
2,32720	3,10294	3,87867	4,65440	5,43014	6,20587	6,98161
0,67280	0,89706	1,12133	1,34560	1,56986	1,79413	2,01839
2,09256	2,79008	3,48760	4,18512	4,88264	5,58016	6,27768
0,90744	1,20992	1,51240	1,81488	2,11736	2,41984	2,72232
1,90089	2,53452	3,16815	3,80178	4,43541	5,06904	5,70267
1,09911	1,46548	1,83185	2,19822	2,56459	2,93096	3,29733
1,60660	2,14213	2,67766	3,21319	3,74872	4,28426	4,81979

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXVI. Mangan. Mn.			
8) Mangansäure MnO^3	Sauerstoff O^3	0,46447	0,92894
9) Uebermangansäure $\overline{Mn}O^7$	Mangan $\overline{Mn}$	0,49705	0,99410
10) Uebermangansäure $\overline{Mn}O^7$	Sauerstoff O^7	0,50295	1,00590
11) Manganoxyd-Oxydul $MnO+\overline{Mn}O^3$	Manganoxydul $3MnO$	0,93044	1,86088
12) Manganoxyd-Oxydul $MnO+\overline{Mn}O^3$	Manganoxyd $1\frac{1}{2}\overline{Mn}O^3$	1,03478	2,06956
13) Manganoxyd-Oxydul $MnO+\overline{Mn}O^3$	Mangansuperoxyd $3MnO^2$	1,13911	2,27822
14) Schwefelsaures Manganoxydul $MnO+SO^3$	Manganoxydul MnO	0,47082	0,94164

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXVII. Molybdän. Mo.			
1) Molybdänoxydul MoO	Molybdän Mo	0,85684	1,71368
2) Molybdänoxydul MoO	Sauerstoff O	0,14316	0,28632
3) Molybdänoxyd MoO^2	Molybdän Mo	0,74954	1,49908
4) Molybdänoxyd MoO^2	Sauerstoff O^2	0,25046	0,50092

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,39340	1,85787	2,32234	2,78681	3,25128	3,71574	4,18021
1,49115	1,98820	2,48525	2,98230	3,47935	3,97640	4,47345
1,50885	2,01180	2,51475	3,01770	3,52065	4,02360	4,52655
2,79132	3,72176	4,65220	5,58264	6,51308	7,44352	8,37396
3,10434	4,13912	5,17390	6,20868	7,24346	8,27824	9,31302
3,41733	4,55644	5,69555	6,83466	7,97377	9,11288	10,25199
1,41246	1,88328	2,35410	2,82492	3,29574	3,76656	4,23738

2,57052	3,42736	4,28420	5,14105	5,99789	6,85473	7,71157
0,42948	0,57264	0,71580	0,85895	1,00211	1,14527	1,28843
2,24861	2,99815	3,74769	4,49723	5,24677	5,99630	6,74584
0,75139	1,00185	1,25231	1,50277	1,75323	2,00370	2,25416

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.

XXVII. Molybdän. Mo.

5) Molybdänsäure MoO^3	Molybdän Mo	0,66612	1,33224
6) Molybdänsäure MoO^3	Sauerstoff O^3	0,33388	0,66776
7) Erstes (graues) Schwefelmolybdän MoS^2	Molybdän Mo	0,59802	1,19604
8) Zweites Schwefelmolybdän MoS^3	Molybdän Mo	0,49793	0,99586
9) Molybdän Mo	Molybdänsäure MoO^3	1,50123	3,00246

XXVIII. Natrium. Na.

1) Natron NaO	Natrium Na	0,74418	1,48836
2) Natron NaO	Sauerstoff O	0,25582	0,51164
3) Schwefelsaures Natron $NaO+SO^3$	Natron NaO	0,43819	0,87638
4) Kohlensaures Natron $NaO+CO^2$	Natron NaO	0,58576	1,17152
5) Chlornatrium $NaCl^2$	Natron NaO	0,53289	1,06578

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,99836	2,66448	3,33059	3,99671	4,66283	5,32895	5,99507
1,00164	1,33552	1,66941	2,00329	2,33717	2,67105	3,00493
1,79406	2,39208	2,99010	3,58812	4,18614	4,78416	5,38218
1,49379	1,99172	2,48965	2,98758	3,48551	3,98344	4,48137
4,50369	6,00492	7,50615	9,00738	10,50861	12,00984	13,51107

2,23253	2,97671	3,72089	4,46507	5,20925	5,95342	6,69760
0,76747	1,02329	1,27911	1,53493	1,79075	2,04658	2,30240
1,31457	1,75276	2,19095	2,62914	3,06733	3,50552	3,94371
1,75728	2,34304	2,92880	3,51456	4,10032	4,68608	5,27184
1,59867	2,13156	2,66445	3,19734	3,73023	4,26312	4,79601

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXVIII. Natrium. Na.			
6) Chlornatrium $NaCl^2$	Natrium Na	0,39656	0,79312
7) Chlorsilber $AgCl^2$	Kohlens. Natron $NaO + CO^2$	0,37193	0,74386
XXIX. Nickel. Ni.			
1) Nickeloxyd NiO	Nickel Ni	0,78709	1,57417
2) Nickeloxyd NiO	Sauerstoff O	0,21291	0,42583
XXX. Osmium. Os.			
1) Osmiumoxydul OsO	Osmium Os	0,92561	1,85121
2) Osmiumoxydul OsO	Sauerstoff O	0,07439	0,14879
3) Osmiumsesquioxydul ӨsO³	Osmium Өs	0,89241	1,78482
4) Osmiumsesquioxydul ӨsO³	Sauerstoff O^3	0,10759	0,21518
5) Osmiumoxyd OsO^2	Osmium Os	0,86152	1,72303

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,18968	1,58624	1,98280	2,37936	2,77592	3,17248	3,56904
1,11579	1,48772	1,85965	2,23158	2,60351	2,97544	3,34737
2,36126	3,14835	3,93543	4,72252	5,50961	6,29670	7,08378
0,63874	0,85165	1,06457	1,27748	1,49039	1,70330	1,91622
2,77682	3,70243	4,62803	5,55364	6,47925	7,40486	8,33046
0,22318	0,29757	0,37197	0,44636	0,52075	0,59514	0,66954
2,67724	3,56965	4,46206	5,35447	6,24688	7,13930	8,03171
0,32276	0,43035	0,53794	0,64553	0,75312	0,86070	0,96829
2,58455	3,44606	4,30758	5,16910	6,03061	6,89213	7,75364

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.

XXX. Osmium. Os.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
6) Osmiumoxyd OsO^2	Sauerstoff O^2	0,13848	0,27697
7) Osmiumsäure OsO^4	Osmium Os	0,75672	1,51344
8) Osmiumsäure OsO^4	Sauerstoff O^4	0,24328	0,48656
9) Osmium Os	Osmiumsäure OsO^4	1,32149	2,64298

XXXI. Palladium. Pd.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
1) Palladiumoxydul PdO	Palladium Pd	0,86942	1,73885
2) Palladiumoxydul PdO	Sauerstoff O	0,13058	0,26115
3) Palladiumoxyd PdO^2	Palladium Pd	0,76901	1,53802
4) Palladiumoxyd PdO^2	Sauerstoff O^2	0,23099	0,46198
5) Kaliumpalladium-chlorür KCl^2+PdCl^2	Palladium Pd	0,32622	0,65244
6) Palladium Pd	Palladiumchlorür $PdCl^2$	1,66480	3,32960

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,41545	0,55394	0,69242	0,83090	0,96939	1,10787	1,24636
2,27017	3,02689	3,78361	4,54033	5,29705	6,05378	6,81050
0,72983	0,97311	1,21639	1,45967	1,70295	1,94622	2,18950
3,96447	5,28596	6,60745	7,92894	9,25043	10,57192	11,89341
2,60827	3,47770	4,34712	5,21654	6,08597	6,95539	7,82482
0,39173	0,52230	0,65288	0,78346	0,91403	1,04461	1,17518
2,30703	3,07604	3,84505	4,61406	5,38307	6,15208	6,92109
0,69297	0,92396	1,15495	1,38594	1,61693	1,84792	2,07891
0,97866	1,30488	1,63110	1,95732	2,28354	2,60976	2,93598
4,99440	6,65920	8,32400	9,98880	11,65360	13,31840	14,98320

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXII. Phosphor. Ph.			
1) Unterphosphorichte Säure PO	Phosphor P	0,79688	1,59375
2) Unterphosphorichte Säure PO	Sauerstoff O	0,20312	0,40625
3) Phosphorichte Säure PO^3	Phosphor P	0,56667	1,13334
4) Phosphorichte Säure PO^3	Sauerstoff O^3	0,43333	0,86666
5) Phosphorsäure PO^5	Phosphor P	0,43966	0,87931
6) Phosphorsäure PO^5	Sauerstoff O^5	0,56034	1,12069
7) Phosphorsäure PO^5	Unterphosphor. Säure PO	0,55173	1,10346
8) Phosphorsäure PO^5	Phosphorichte Säure PO^3	0,77586	1,55172
9) Phosphors. Baryterde $2BaO+PO^5$	Phosphorsäure PO^5	0,31799	0,63598
10) Phosphors. Kalkerde $2CaO+PO^5$	Phosphorsäure PO^5	0,55618	1,11236
11) Phosphors. Bleioxyd $2PbO+PO^5$	Phosphorsäure PO^5	0,24239	0,48478
12) Phosphorsaures Silberoxyd (neutrales) $2AgO+PO^5$	Phosphorsäure PO^5	0,23510	0,47020

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,39063	3,18750	3,98438	4,78126	5,57813	6,37501	7,17188
0,60937	0,81250	1,01562	1,21874	1,42187	1,62499	1,82812
1,70000	2,26667	2,83334	3,40001	3,96668	4,53334	5,10001
1,30000	1,73333	2,16666	2,59999	3,03332	3,46666	3,89999
1,31897	1,75863	2,19828	2,63794	3,07760	3,51726	3,95691
1,68103	2,24137	2,80172	3,36206	3,92240	4,48274	5,04309
1,65519	2,20692	2,75865	3,31038	3,86211	4,41384	4,96557
2,32758	3,10344	3,87930	4,65516	5,43102	6,20688	6,98274
0,95397	1,27196	1,58995	1,90794	2,22593	2,54392	2,86191
1,66854	2,22472	2,78090	3,33708	3,89326	4,44944	5,00562
0,72717	0,96956	1,21195	1,45434	1,69673	1,93912	2,18151
0,70530	0,94040	1,17550	1,41060	1,64570	1,88080	2,11590

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.

XXXII. Phosphor. Ph.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
13) Quecksilberchlorür 8HgCl	Unterphosphor. Säure PO	0,04138	0,08276
14) Quecksilberchlorür 4HgCl	Phosphor. Säure PO^3	0,11638	0,23276

Bemer-

Nach der 13ten Reihe dieser Tafel kann man die Menge der unterphosphorichten Säure aus einer gewogenen Menge von Quecksilberchlorür berechnen, welches erstere aus einer Auflösung von Quecksilberchlorid gefällt hat (Seite 423.). —

XXXIII. Platin. Pt.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
1) Platinoxydul PtO	Platin Pt	0,92500	1,84999
2) Platinoxydul PtO	Sauerstoff O	0,07500	0,15001
3) Platinoxyd PtO^2	Platin Pt	0,86046	1,72092
4) Platinoxyd PtO^2	Sauerstoff O^2	0,13954	0,27908
5) Kaliumplatinchlorid $PtCl^4 + KCl^2$	Platin Pt	0,40420	0,80840
6) Ammoniumplatinchlorid $PtCl^4 + NH^3Cl^2H^2$	Platin Pt	0,44232	0,88464

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,12414	0,16552	0,20690	0,24828	0,28966	0,33104	0,37242
0,34914	0,46552	0,58190	0,69828	0,81466	0,93104	1,04742

kungen.

Durch die 14te Reihe erfährt man auf eine ähnliche Weise die Menge von phosphorichter Säure aus einer gefundenen Menge von Quecksilberchlorür.

2,77499	3,69998	4,62498	5,54998	6,47497	7,39997	8,32496
0,22501	0,30002	0,37502	0,45002	0,52503	0,60003	0,67504
2,58137	3,44183	4,30229	5,16275	6,02321	6,88366	7,74412
0,41863	0,55817	0,69771	0,83725	0,97679	1,11634	1,25588
1,21260	1,61680	2,02100	2,42520	2,82940	3,23360	3,63780
1,32696	1,76928	2,21160	2,65392	3,09624	3,53856	3,98088

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXIII. Platin. Pt.			
7) Platin Pt	Platinchlorid $PtCl^4$	1,71785	3,43570

XXXIV. Quecksilber. Hg.

1) Quecksilberoxydul HgO	Quecksilber Hg	0,96200	1,92400
2) Quecksilberoxydul HgO	Sauerstoff O	0,03800	0,07600
3) Quecksilberoxyd HgO	Quecksilber Hg	0,92678	1,85357
4) Quecksilberoxyd HgO	Sauerstoff O	0,07322	0,14643
5) Quecksilberchlorür HgCl	Quecksilber Hg	0,85117	1,70234
6) Quecksilberchlorür HgCl	Quecksilberoxydul $\frac{1}{2}$HgO	0,88480	1,76960
7) Quecksilberchlorür HgCl	Quecksilberoxyd HgO	0,91842	1,83684
8) Quecksilberchlorid HgCl	Quecksilber Hg	0,74091	1,48182
9) Quecksilberchlorid HgCl	Quecksilberoxyd HgO	0,79944	1,59888
10) Schwefelquecksilber HgS	Quecksilber Hg	0,86287	1,72574

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
5,15355	6,87140	8,58925	10,30710	12,02495	13,74280	15,46065
2,88600	3,84800	4,81000	5,77201	6,73401	7,69601	8,65801
0,11400	0,15200	0,19000	0,22799	0,26599	0,30399	0,34199
2,78035	3,70714	4,63392	5,56070	6,48749	7,41427	8,34106
0,21965	0,29286	0,36608	0,43930	0,51251	0,58573	0,65894
2,55351	3,40468	4,25585	5,10702	5,95819	6,80936	7,66053
2,65440	3,53920	4,42400	5,30880	6,19360	7,07840	7,96320
2,75526	3,67368	4,59210	5,51052	6,42894	7,34736	8,26578
2,22273	2,96364	3,70455	4,44546	5,18637	5,92728	6,66819
2,39832	3,19776	3,99720	4,79664	5,59608	6,39552	7,19496
2,58861	3,45148	4,31435	5,17722	6,04009	6,90296	7,76583

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXIV. Quecksilber. Hg.			
11) Schwefelquecksilber HgS	Quecksilberoxyd HgO	0,93104	1,86208
12) Schwefelquecksilber HgS	Quecksilberchlorid Hg€l	1,16461	2,32922
13) Quecksilber Hg	Quecksilberoxydul ½HgO	1,03950	2,07900
14) Quecksilber Hg	Quecksilberoxyd HgO	1,07900	2,15800
15) Quecksilber Hg	Quecksilberchlorür HgCl	1,17485	2,34970
16) Quecksilber Hg	Quecksilberchlorid Hg€l	1,34969	2,69938

XXXV. Rhodium. R.

1) Rhodiumoxydul RO	Rhodium R	0,86691	1,73383
2) Rhodiumoxydul RO	Sauerstoff O	0,13309	0,26617
3) Rhodiumoxyd RO^3	Rhodium R	0,81283	1,62565
4) Rhodiumoxyd RO^3	Sauerstoff O^3	0,18717	0,37435
5) Rhodium R	Rhodiumoxyd $\frac{1}{2}RO^3$	1,23022	2,46044

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,79312	3,72416	4,65520	5,58624	6,51728	7,44832	8,37936
3,49383	4,65844	5,82305	6,98766	8,15227	9,31688	10,48149
3,11850	4,15800	5,19750	6,23700	7,27650	8,31600	9,35550
3,23700	4,31600	5,39500	6,47400	7,55300	8,63200	9,71100
3,52455	4,69940	5,87425	7,04910	8,22395	9,39880	10,57365
4,04907	5,39876	6,74845	8,09814	9,44783	10,79752	12,14721
2,60074	3,46766	4,33457	5,20149	6,06840	6,93532	7,80223
0,39926	0,53234	0,66543	0,79851	0,93160	1,06468	1,19777
2,43848	3,25131	4,06413	4,87696	5,68979	6,50262	7,31544
0,56152	0,74869	0,93587	1,12304	1,31021	1,49738	1,68456
3,69066	4,92088	6,15110	7,38132	8,61154	9,84176	11,07198

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.

XXXV. Rhodium. R.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
6) Rhodium R	Rhodiumchlorid RCl^3	2,01930	4,03860

XXXVI. Schwefel. S.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
1) Unterschweflicht. Säure SO^2	Schwefel S	0,66796	1,33591
2) Unterschwefl. Säure SO^2	Sauerstoff O^2	0,33204	0,66409
3) Schweflichte Säure SO^2	Schwefel S	0,50145	1,00290
4) Schweflichte Säure SO^2	Sauerstoff O^2	0,49855	0,99710
5) Unterschwefelsäure SO^5	Schwefel S	0,44588	0,89176
6) Unterschwefelsäure SO^5	Sauerstoff O^5	0,55412	1,10824
7) Schwefelsäure SO^3	Schwefel S	0,40139	0,80279
8) Schwefelsäure SO^3	Sauerstoff O^3	0,59861	1,19721
9) Schwefels. Baryterde $BaO+SO^3$	Schwefel S	0,13797	0,27594
10) Schwefels. Baryterde $2(BaO+SO^3)$	Unterschweflichte Säure SO^2	0,20655	0,41310

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
6,05790	8,07720	10,09650	12,11580	14,13510	16,15440	18,17370
2,00387	2,67182	3,33978	4,00774	4,67569	5,34365	6,01160
0,99613	1,32818	1,66022	1,99226	2,32431	2,65635	2,98840
1,50436	2,00581	2,50726	3,00871	3,51016	4,01162	4,51307
1,49564	1,99419	2,49274	2,99129	3,48984	3,98838	4,48693
1,33764	1,78352	2,22939	2,67527	3,12115	3,56703	4,01291
1,66236	2,21648	2,77061	3,32473	3,87885	4,43297	4,98709
1,20418	1,60558	2,00697	2,40837	2,80976	3,21116	3,61255
1,79582	2,39442	2,99303	3,59163	4,19024	4,78884	5,38745
0,41391	0,55188	0,68985	0,82782	0,96579	1,10376	1,24173
0,61965	0,82620	1,03275	1,23930	1,44585	1,65240	1,85895

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXVI. Schwefel. S.			
11) Schwefels. Baryterde $BaO+SO^3$	Unterschweflich. Säure SO^2	0,41310	0,82620
12) Schwefels. Baryterde $BaO+SO^3$	Schwefl. Säure SO^2	0,27514	0,55028
13) Schwefels. Baryterde $BaO+SO^3$	Unterschwefels. $\frac{1}{2}SO^5$	0,30943	0,61886
14) Schwefels. Baryterde $BaO+SO^3$	Schwefelsäure SO^3	0,34372	0,68744
15) Schwefels. Kalkerde $CaO+SO^3$	Schwefelsäure SO^3	0,58468	1,16936
16) Schwefels. Bleioxyd $PbO+SO^3$	Schwefel S	0,10612	0,21224
17) Schwefels. Bleioxyd $PbO+SO^3$	Schwefelsäure SO^3	0,26437	0,52874
18) Schwefelsilber AgS	Unterschw.Säure SO^2	0,38791	0,77582
19) ErstesSchwefelkalium KS	Schwefel S	0,29109	0,58218
20) Zweites Schwefelkal. KS^2	Schwefel S^2	0,45092	0,90184
21) Drittes Schwefelkal. KS^3	Schwefel S^3	0,55194	1,10388
22) Viertes Schwefelkal. K^2S^7	Schwefel S^7	0,58968	1,17936
23) Fünftes Schwefelkal. KS^4	Schwefel S^4	0,62156	1,24312

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,23930	1,65240	2,06550	2,47860	2,89170	3,30480	3,71790
0,82542	1,10056	1,37570	1,65084	1,92598	2,20112	2,47626
0,92829	1,23772	1,54715	1,85658	2,16601	2,47544	2,78487
1,03116	1,37488	1,71860	2,06232	2,40604	2,74976	3,09348
1,75404	2,33872	2,92340	3,50808	4,09276	4,67744	5,26212
0,31836	0,42448	0,53060	0,63672	0,74284	0,84896	0,95508
0,79311	1,05748	1,32185	1,58622	1,85059	2,11496	2,37933
1,16373	1,55164	1,93955	2,32746	2,71537	3,10328	3,49119
0,87327	1,16436	1,45545	1,74654	2,03763	2,32872	2,61981
1,35276	1,80368	2,25460	2,70552	3,15644	3,60736	4,05828
1,65582	2,20776	2,75970	3,31164	3,86358	4,41552	4,96746
1,76904	2,35872	2,94840	3,53808	4,12776	4,71744	5,30712
1,86468	2,48624	3,10780	3,72936	4,35092	4,97248	5,59404

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXVI. Schwefel. S.			
24) Sechstes Schwefelkal. K^2S^9	Schwefel S^9	0,64885	1,29770
25) Siebentes Schwefelk. KS^5	Schwefel S^5	0,67246	1,34492
26) Erst. Schwefelnatrium NaS	Schwefel S	0,40882	0,81764
27) Zweites Schwefelnat. NaS^2	Schwefel S^2	0,58037	1,16074
28) Schwefellithium LS	Schwefel S	0,71213	1,42426
29) Schwefelbaryum BaS	Schwefel S	0,19013	0,38026
30) Schwefelstrontium SrS	Schwefel S	0,26878	0,53756
31) Schwefelcalcium CaS	Schwefel S	0,44001	0,88002
32) Schwefelmagnesium MgS	Schwefel S	0,55954	1,11908
33) Schwefelaluminium AlS^3	Schwefel S^3	0,63806	1,27612
34) Schwefelberyllium BeS^3	Schwefel S^3	0,47652	0,95304
35) Schwefelthorium ThS	Schwefel S	0,21263	0,42526
36) Schwefelyttrium YS	Schwefel S	0,33360	0,66720

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,94655	2,59540	3,24425	3,89310	4,54195	5,19080	5,83965
2,01738	2,68984	3,36230	4,03476	4,70722	5,37968	6,05214
1,22646	1,63528	2,04410	2,45292	2,86174	3,27056	3,67938
1,74111	2,32148	2,90185	3,48222	4,06259	4,64296	5,22333
2,13639	2,84852	3,56065	4,27278	4,98491	5,69704	6,40917
0,57039	0,76052	0,95065	1,14078	1,33091	1,52104	1,71117
0,80634	1,07512	1,34390	1,61268	1,88146	2,15024	2,41902
1,32003	1,76004	2,20005	2,64006	3,08007	3,52008	3,96009
1,67862	2,23816	2,79770	3,35724	3,91678	4,47632	5,03586
1,91418	2,55224	3,19030	3,82836	4,46642	5,10448	5,74254
1,42956	1,90608	2,38260	2,85912	3,33564	3,81216	4,28868
0,63789	0,85052	1,06315	1,27578	1,48841	1,70104	1,91367
1,00080	1,33440	1,66800	2,00160	2,33520	2,66880	3,00240

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXVI. Schwefel. S.			
37) Erst. Schwefelcerium	Schwefel	0,41178	0,82356
CeS	S		
38) Zweit. Schwefelcer.	Schwefel	0,51221	1,02442
CeS^3	S^3		
39) Schwefelzirconium	Schwefel	0,41794	0,83588
ZrS^3	S^3		
40) Schwefelmangan	Schwefel	0,36772	0,73544
MnS	S		
41) Erstes Schwefeleisen	Schwefel	0,37227	0,74454
FeS	S		
42) Zweit. Schwefeleisen	Schwefel	0,47077	0,94154
FeS^3	S^3		
43) Drittes Schwefeleisen (Schwefelkies)	Schwefel	0,54256	1,08512
FeS^2	S^2		
44) Schwefelzink	Schwefel	0,33284	0,66568
ZnS	S		
45) Erst. Schwefelkobalt	Schwefel	0,35282	0,70564
CoS	S		
46) Zweit. Schwefelkob.	Schwefel	0,44987	0,89974
CoS^3	S^3		
47) Drittes Schwefelkob.	Schwefel	0,52161	1,04322
CoS^2	S^2		
48) Erstes Schwefelnickel	Schwefel	0,21389	0,42778
NiS	S		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,23534	1,64712	2,05890	2,47068	2,88246	3,29424	3,70602
1,53663	2,04884	2,56105	3,07326	3,58547	4,09768	4,60989
1,25382	1,67176	2,08970	2,50764	2,92558	3,34352	3,76146
1,10316	1,47088	1,83860	2,20632	2,57404	2,94176	3,30948
1,11681	1,48908	1,86135	2,23362	2,60589	2,97816	3,35043
1,41231	1,88308	2,35385	2,82462	3,29539	3,76616	4,23693
1,62768	2,17024	2,71280	3,25536	3,79792	4,34048	4,88304
0,99852	1,33136	1,66420	1,99704	2,32988	2,66272	2,99556
1,05846	1,41128	1,76410	2,11692	2,46974	2,82256	3,17538
1,34961	1,79948	2.24935	2,69922	3,14909	3,59896	4,04883
1,56483	2,08644	2,60805	3,12966	3,65127	4,17288	4,69449
0,64167	0,85556	1,06945	1,28334	1,49723	1,71112	1,92501

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXVI. Schwefel. S.			
49) Zweit. Schwefelnickel NiS	Schwefel S	0,35240	0,70480
50) Schwefelcadmium CdS	Schwefel S	0,22403	0,44806
51) Erstes Schwefelblei Pb^4S	Schwefel S	0,03740	0,07480
52) Zweit. Schwefelblei Pb^2S	Schwefel S	0,07210	0,14420
53) Drittes Schwefelblei PbS	Schwefel S	0,13450	0,26900
54) Schwefelwismuth BiS	Schwefel S	0,18488	0,36976
55) Schwefeluran US	Schwefel S	0,06907	0,13814
56) Erst. Schwefelkupfer CuS	Schwefel S	0,20267	0,40534
57) Zweit. Schwefelkupf. CuS	Schwefel S	0,33704	0,67408
58) Schwefelsilber AgS	Schwefel S	0,12955	0,25910
59) Erst. Schwefelquecksilber HgS	Schwefel S	0,07361	0,14722
60) Zweites Schwefelquecksilber HgS	Schwefel S	0,13713	0,27426

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,05720	1,40960	1,76200	2,11440	2,46680	2,81920	3,17160
0,67209	0,89612	1,12015	1,34418	1,56821	1,79224	2,01627
0,11220	0,14960	0,18700	0,22440	0,26180	0,29920	0,33660
0,21630	0,28840	0,36050	0,43260	0,50470	0,57680	0,64890
0,40350	0,53800	0,67250	0,80700	0,94150	1,07600	1,21050
0,55464	0,73952	0,92440	1,10928	1,29416	1,47904	1,66392
0,20721	0,27628	0,34535	0,41442	0,48349	0,55256	0,62163
0,60801	0,81068	1,01335	1,21602	1,41869	1,62136	1,82403
1,01112	1,34816	1,68520	2,02224	2,35928	2,69632	3,03336
0,38865	0,51820	0,64775	0,77730	0,90685	1,03640	1,16595
0,22083	0,29444	0,36805	0,44166	0,51527	0,58888	0,66249
0,41139	0,54852	0,68565	0,82278	0,95991	1,09704	1,23417

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXVI. Schwefel. S.			
61) Schwefelrhodium	Schwefel	0,23595	0,47190
RS(?)	S		
62) Schwefelpalladium	Schwefel	0,23202	0,46404
PdS	S		
63) Schwefeliridium	Schwefel	0,14024	0,28048
JrS	S		
64) Schwefelosmium	Schwefel	0,24435	0,48870
OS^2(?)	S^2		
65) Erstes Schwefelplatin	Schwefel	0,14024	0,28048
PtS	S		
66) Zweit. Schwefelplatin	Schwefel	0,24598	0,49196
PtS^2	S^2		
67) Schwefelgold	Schwefel	0,19534	0,39068
AuS^3	S^3		
68) Erstes Schwefelzinn	Schwefel	0,21481	0,42962
SnS	S		
69) Zweit. Schwefelzinn	Schwefel	0,29097	0,58194
SnS^3	S^3		
70) Drittes Schwefelzinn	Schwefel	0,35366	0,70732
SnS^2	S^2		
71) Schwefeltitan	Schwefel	0,56986	1,13972
TiS^2	S^2		
72) Erst.Schwefelantimon	Schwefel	0,27229	0,54458
SbS^3	S^3		
73) Zweit.Schwefelantim.	Schwefel	0,33284	0,66568
SbS^4	S^4		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,70785	0,94380	1,17975	1,41570	1,65165	1,88760	2,12355
0,69606	0,92808	1,16010	1,39212	1,62414	1,85616	2,08818
0,42072	0,56096	0,70120	0,84144	0,98168	1,12192	1,26216
0,73305	0,97740	1,22175	1,46610	1,71045	1,95480	2,19915
0,42072	0,56096	0,70120	0,84144	0,98168	1,12192	1,26216
0,73794	0,98392	1,22990	1,47588	1,72186	1,96784	2,21382
0,58602	0,78136	0,97670	1,17204	1,36738	1,56272	1,75806
0,64443	0,85924	1,07405	1,28886	1,50367	1,71848	1,93329
0,87291	1,16388	1,45485	1,74582	2,03679	2,32776	2,61873
1,06098	1,41464	1,76830	2,12196	2,47562	2,82928	3,18294
1,70958	2,27944	2,84930	3,41916	3,98902	4,55888	5,12874
0,81687	1,08916	1,36145	1,63374	1,90603	2,17832	2,45061
0,99852	1,33136	1,66420	1,99704	2,32988	2,66272	2,99556

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXVI. Schwefel S.			
74) Dritt. Schwefelantim.	Schwefel	0,38409	0,76818
SbS^5	S^5		
75) Erstes Schwefelwolf-ram	Schwefel	0,25375	0,50750
WS^2	S^2		
76) Zweit. Schwefelwolfr.	Schwefel	0,33777	0,67554
WS^3	S^3		
77) Erstes Schwefelmo-lybdän	Schwefel	0,40199	0,80398
MoS^2	S^2		
78) Zweit. Schwefelmol.	Schwefel	0,50207	1,00414
MoS^3	S^3		
79) Drittes Schwefelmol.	Schwefel	0,57345	1,14690
MoS^4	S^4		
80) Erst. Schwefelvanadin	Schwefel	0,31977	0,63954
VS^2	S^2		
81) Zweit. Schwefelvan.	Schwefel	0,41354	0,82708
VS^3	S^3		
82) Schwefelchrom	Schwefel	0,46169	0,92338
CrS^3	S^3		
83) Erst. Schwefelarsenik	Schwefel	0,03444	0,06888
As^6S	S		
84) Zw. Schwefelarsenik	Schwefel	0,29971	0,59942
AsS^2	S^2		
85) Dritt. Schwefelarsenik	Schwefel	0,39097	0,78194
AsS^3	S^3		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,15227	1,53636	1,92045	2,30454	2,68863	3,07272	3,45681
0,76125	1,01500	1,26875	1,52250	1,77625	2,03000	2,28375
1,01331	1,35108	1,68885	2,02662	2,36439	2,70216	3,03993
1,20597	1,60796	2,00995	2,41194	2,81393	3,21592	3,61791
1,50621	2,00828	2,51035	3,01242	3,51449	4,01656	4,51863
1,72035	2,29380	2,86725	3,44070	4,01415	4,58760	5,16105
0,95931	1,27908	1,59885	1,91862	2,23839	2,55816	2,87793
1,24062	1,65416	2,06770	2,48124	2,89478	3,30832	3,72186
1,38507	1,84676	2,30845	2,77014	3,23183	3,69352	4,15521
0,10332	0,13776	0,17220	0,20664	0,24108	0,27552	0,30996
0,89913	1,19884	1,49855	1,79826	2,09797	2,39768	2,69739
1,17291	1,56388	1,95485	2,34582	2,73679	3,12776	3,51873

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXVI. Schwefel. S.			
86) Viert. Schwefelarsenik AsS^5	Schwefel S^5	0,51689	1,03378
87) Fünft. Schwefelarsen. AsS^{18}	Schwefel S^{18}	0,79389	1,58778
88) Schwefeltellur TeS^2	Schwefel S^2	0,33404	0,66808
89) Schwefelselen SeS^2	Schwefel S^2	0,44857	0,89714
90) Schwefelkiesel SiS^3	Schwefel S^3	0,68503	1,37006
91) Schwefeltantal TaS^2	Schwefel S^2	0,25856	0,51712
92) Schwefelkohle CS^2	Schwefel S^2	0,84035	1,68070
93) Schwefelbor BS^2 (?)	Schwefel S^2	0,74739	1,49478
94) Schwefelwasserstoff HS	Schwefel S	0,94159	1,88318

Bemer-

Die 10te Reihe dieser Tafel zeigt an, wie man aus einer gefundenen Menge von schwefelsaurer Baryterde die Menge der unterschweflichten Säure in einem unterschweflichtsauren Salze berechnen kann, wenn in demselben durch rauchende Salpetersäure, oder durch Schmelzen mit salpetersaurem oder mit chlorsaurem Kali die unterschweflichte Säure vollständig in Schwefelsäure verwandelt worden ist (S. 387.). — Die

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,55067	2,06756	2,58445	3,10134	3,61823	4,13512	4,65201
2,38167	3,17556	3,96945	4,76334	5,55723	6,35112	7,14501
1,00212	1,33616	1,67020	2,00424	2,33828	2,67232	3,00636
1,34571	1,79428	2,24285	2,69142	3,13999	3,58856	4,03713
2,05509	2,74012	3,42515	4,11018	4,79521	5,48024	6,16527
0,77568	1,03424	1,29280	1,55136	1,80992	2,06848	2,32704
2,52105	3,36140	4,20175	5,04210	5,88245	6,72280	7,56315
2,24217	2,98956	3,73695	4,48434	5,23173	5,97912	6,72651
2,82477	3,76636	4,70795	5,64954	6,59113	7,53272	8,47431

kungen.

11te Reihe dieser Tafel zeigt an, wie man die unterschweflichte Säure in einem unterschweflichtsauren Salze aus einer gefundenen Menge von schwefelsaurer Baryterde berechnen kann, wenn die Auflösung desselben durch eine Silberoxydauflösung zersetzt, und dadurch die Hälfte des Schwefels der Säure in Schwefelsäure verwandelt worden ist, welche durch ein Baryterdesalz als schwefelsaure Baryterde gefällt worden

ist (S. 388.). — Durch die 18te Reihe der Tafel erfährt man die Menge der unterschweflichten Säure in einem unterschweflichtsauren Salze aus einer gefundenen Menge von Schwefelsilber, wenn die Auflösung desselben durch eine Silberoxyd-

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXVII. Selen. Se.			
1) Selenichte Säure SeO^2	Selen Se	0,71206	1,42411
2) Selenichte Säure SeO^2	Sauerstoff O^2	0,28794	0,57589
3) Selensäure SeO^3	Selen Se	0,62244	1,24489
4) Selensäure SeO^3	Sauerstoff O^3	0,37756	0,75511
5) Schwefelselen SeS^2	Selen Se	0,55143	1,10286
6) Schwefelselen SeS^2	Selenichte Säure SeO^2	0,77442	1,54884
7) Selen Se	Selenichte Säure SeO^2	1,40438	2,80876
8) Selen Se	Selensäure SeO^3	1,60657	3,21314
9) Selensaure Baryterde $BaO + SeO^3$	Selensäure SeO^3	0,45367	0,90734
10) Selens. Baryterde $BaO + SeO^3$	Selenichte Säure SeO^2	0,39657	0,79314

auflösung zersetzt worden ist. — Die 51ste und 52ste Reihe der Tafel enthält die Schwefelmengen in den neu entdeckten Verbindungen des Schwefels mit dem Blei (Poggendorff's Annalen, Bd. XVII. S. 268.).

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,13617	2,84823	3,56028	4,27234	4,98440	5,69646	6,40851
0,86383	1,15177	1,43972	1,72766	2,01560	2,30354	2,59149
1,86733	2,48977	3,11221	3,73466	4,35710	4,97954	5,60199
1,13267	1,51023	1,88779	2,26534	2,64290	3,02046	3,39801
1,65429	2,20572	2,75715	3,30858	3,86001	4,41144	4,96287
2,32326	3,09768	3,87210	4,64652	5,42094	6,19536	6,96978
4,21314	5,61752	7,02190	8,42628	9,83066	11,23504	12,63942
4,81971	6,42628	8,03285	9,63942	11,24599	12,85256	14,45913
1,36101	1,81468	2,26835	2,72202	3,17569	3,62936	4,08303
1,18971	1,58628	1,98285	2,37942	2,77599	3,17256	3,56913

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXVIII. Silber. Ag.			
1) Silberoxyd AgO	Silber Ag	0,93111	1,86222
2) Silberoxyd AgO	Sauerstoff O	0,06889	0,13778
3) Chlorsilber $AgCl^2$	Silberoxyd AgO	0,80903	1,61806
4) Chlorsilber $AgCl^2$	Silber Ag	0,75330	1,50660
5) Schwefelsilber AgS	Silber Ag	0,87045	1,74090
6) Schwefelsilber AgS	Silberoxyd AgO	0,93485	1,86970

XXXIX. Stickstoff. N.

1) Stickstoffoxydul NO	Stickstoff N	0,63904	1,27807
2) Stickstoffoxydul NO	Sauerstoff O	0,36096	0,72193
3) Stickstoffoxyd NO^2	Stickstoff N	0,46955	0,93909
4) Stickstoffoxyd NO^2	Sauerstoff O^2	0,53045	1,06091
5) Salpetrichte Säure NO^3	Stickstoff N	0,37112	0,74223

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,79333	3,72444	4,65555	5,58667	6,51778	7,44889	8,38000
0,20667	0,27556	0,34445	0,41333	0,48222	0,55111	0,62000
2,42709	3,23612	4,04515	4,85418	5,66321	6,47224	7,28127
2,25990	3,01320	3,76650	4,51980	5,27310	6,02640	6,77970
2,61135	3,48180	4,35225	5,22270	6,09315	6,96360	7,83405
2,80455	3,73940	4,67425	5,60910	6,54395	7,47880	8,41365
1,91711	2,55614	3,19518	3,83422	4,47325	5,11229	5,75132
1,08289	1,44386	1,80482	2,16578	2,52675	2,88771	3,24868
1,40864	1,87819	2,34773	2,81728	3,28683	3,75638	4,22592
1,59136	2,12181	2,65227	3,18272	3,71317	4,24362	4,77408
1,11335	1,48447	1,85558	2,22670	2,59782	2,96894	3,34005

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XXXIX. Stickstoff. N.			
6) Salpetrichte Säure $\not{N}O^3$	Sauerstoff O^3	0,62888	1,25777
7) Salpetersäure $\not{N}O^5$	Stickstoff $\not{N}$	0,26149	0,52297
8) Salpetersäure $\not{N}O^5$	Sauerstoff O^5	0,73851	1,47703
9) Salpetersäure $\not{N}O^5$	Salpetrich. Säure $\not{N}O^3$	0,70459	1,40918
10) Salpeters. Baryterde $BaO+\not{N}O^5$	Salpetersäure $\not{N}O^5$	0,41436	0,82872
11) Salpeters. Baryterde $BaO+\not{N}O^5$	Salpetrich. Säure $\not{N}O^3$	0,29196	0,58392
12) Schwefels. Baryterde $BaO+SO^3$	Salpetersäure $\not{N}O^5$	0,46434	0,92868
13) Schwefels. Baryterde $BaO+SO^3$	Salpetricht. Säure $\not{N}O^3$	0,32718	0,65436
14) Cyan $\not{N}\not{C}$	Stickstoff $\not{N}$	0,53662	1,07324
15) Cyan $\not{N}\not{C}$	Kohle $\not{C}$	0,46338	0,92676
16) Cyansilber $Ag\not{N}\not{C}$	Cyan $\not{N}\not{C}$	0,19620	0,39240
17) Cyansilber $Ag\not{N}\not{C}$	Cyanwasserstoff-säure $\not{N}\not{C}\not{H}$	0,20362	0,40724

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,88665	2,51553	3,14442	3,77330	4,40218	5,03106	5,65995
0,78446	1,04595	1,30743	1,56892	1,83041	2,09190	2,35338
2,21554	2,95405	3,69257	4,43108	5,16959	5,90810	6,64662
2,11377	2,81836	3,52295	4,22754	4,93213	5,63672	6,34131
1,24308	1,65744	2,07180	2,48616	2,90052	3,31488	3,72924
0,87588	1,16784	1,45980	1,75176	2,04372	2,33568	2,62764
1,39302	1,85736	2,32170	2,78604	3,25038	3,71472	4,17906
0,98154	1,30872	1,63590	1,96308	2,29026	2,61744	2,94462
1,60986	2,14648	2,68310	3,21972	3,75634	4,29296	4,82958
1,39014	1,85352	2,31690	2,78028	3,24366	3,70704	4,17042
0,58860	0,78480	0,98100	1,17720	1,37340	1,56960	1,76580
0,61086	0,81448	1,01810	1,22172	1,42534	1,62896	1,83258

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.

XL. Strontium. Sr.

1) Strontianerde SrO	Strontium Sr	0,84551	1,69102
2) Strontianerde SrO	Sauerstoff O	0,15449	0,30898
3) Schwefelsaure Strontianerde $SrO + SO^3$	Strontianerde SrO	0,56360	1,12720
4) Kohlensaure Strontianerde $SrO + CO^2$	Strontianerde SrO	0,70074	1,40148
5) Salpetersaure Strontianerde $SrO + NO^5$	Strontianerde SrO	0,48877	0,97754
6) Chlorstrontium $SrCl^2$	Strontianerde SrO	0,65387	1,30774
7) Chlorstrontium $SrCl^2$	Strontium Sr	0,55285	1,10570

XLI. Tantal. Ta.

1) Tantaloxyd TaO	Tantal Ta	0,92024	1,84047
2) Tantaloxyd TaO	Sauerstoff O	0,07976	0,15953

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,53653	3,38204	4,22755	5,07306	5,91857	6,76408	7,60959
0,46347	0,61796	0,77245	0,92694	1,08143	1,23592	1,39041
1,69080	2,25440	2,81800	3,38160	3,94520	4,50880	5,07240
2,10222	2,80296	3,50370	4,20444	4,90518	5,60592	6,30666
1,46631	1,95508	2,44385	2,93262	3,42139	3,91016	4,39893
1,96161	2,61548	3,26935	3,92322	4,57709	5,23096	5,88483
1,65855	2,21140	2,76425	3,31710	3,86995	4,42280	4,97565

2,76071	3,68095	4,60118	5,52142	6,44166	7,36190	8,28213
0,23929	0,31905	0,39882	0,47858	0,55834	0,63810	0,71787

XLI. Tantal. Ta.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
3) Tantalsäure ŦaO^3	Tantal Ŧa	0,88494	1,76989
4) Tantalsäure ŦaO^3	Sauerstoff O^3	0,11506	0,23011

XLII. Tellur. Te.

1) Tellurichte Säure TeO^2	Tellur Te	0,80042	1,60084
2) Tellurichte Säure TeO^2	Sauerstoff O^2	0,19958	0,39916
3) Tellursäure TeO^3	Tellur Te	0,72780	1,45560
4) Tellursäure TeO^3	Sauerstoff O^3	0,27220	0,54440
5) Tellur Te	Tellurichte Säure TeO^2	1,24934	2,49868
6) Schwefeltellur TeS^2	Tellur Te	0,66596	1,33192
7) Schwefeltellur TeS^2	Tellurichte Säure TeO^2	0,83201	1,66402

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,65483	3,53978	4,42472	5,30966	6,19461	7,07955	7,96450
0,34517	0,46022	0,57528	0,69034	0,80539	0,92045	1,03550

2,40126	3,20168	4,00210	4,80252	5,60294	6,40336	7,20378
0,59874	0,79832	0,99790	1,19748	1,39706	1,59664	1,79622
2,18340	2,91120	3,63900	4,36680	5,09460	5,82240	6,55020
0,81660	1,08880	1,36100	1,63320	1,90540	2,17760	2,44980
3,74802	4,99736	6,24670	7,49604	8,74538	9,99472	11,24406
1,99788	2,66384	3,32980	3,99576	4,66172	5,32768	5,99364
2,49603	3,32804	4,16005	4,99206	5,82407	6,65608	7,48809

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.

XLIII. Thorium. Th.

1) Thorerde ThO	Thorium Th	0,88164	1,76329
2) Thorerde ThO	Sauerstoff O	0,11836	0,23671

XLIV. Titan. Ti.

1) Titansäure TiO^2	Titan Ti	0,60293	1,20585
2) Titansäure TiO^2	Sauerstoff O^2	0,39707	0,79415
3) Schwefeltitan TiS^2	Titansäure TiO^2	0,71342	1,42684

XLV. Uran. U.

1) Uranoxydul UO	Uran U	0,96443	1,92886
2) Uranoxydul UO	Sauerstoff O	0,03557	0,07114
3) Uranoxyd $ɄO^3$	Uran $Ʉ$	0,94758	1,89515
4) Uranoxyd $ɄO^3$	Sauerstoff O^3	0,05242	0,10485
5) Uranoxydul UO	Uranoxyd $\frac{1}{2}ɄO^3$	1,01778	2,03556

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,64493	3,52657	4,40821	5,28986	6,17150	7,05314	7,93479
0,35507	0,47343	0,59179	0,71014	0,82850	0,94686	1,06521
1,80878	2,41171	3,01463	3,61756	4,22049	4,82342	5,42634
1,19122	1,58829	1,98537	2,38244	2,77951	3,17658	3,57366
2,14026	2,85368	3,56710	4,28052	4,99394	5,70736	6,42078
2,89329	3,85772	4,82215	5,78658	6,75101	7,71544	8,67987
0,10671	0,14228	0,17785	0,21342	0,24899	0,28456	0,32013
2,84273	3,79031	4,73788	5,68546	6,63304	7,58062	8,52819
0,15727	0,20969	0,26212	0,31454	0,36696	0,41938	0,47181
3,05334	4,07112	5,08890	6,10668	7,12446	8,14224	9,16002

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.

XLVI. Vanadin. V.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
1) Vanadinsuboxyd VO	Vanadin V	0,89538	1,79076
2) Vanadinsuboxyd VO	Sauerstoff O	0,10462	0,20924
3) Vanadinoxyd VO^2	Vanadin V	0,81058	1,62116
4) Vanadinoxyd VO^2	Sauerstoff O^2	0,18942	0,37884
5) Vanadinsäure VO^3	Vanadin V	0,74045	1,48090
6) Vanadinsäure VO^3	Sauerstoff O^3	0,25955	0,51910

XLVII. Wasserstoff. H.

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
1) Wasser HO	Sauerstoff O	0,88889	1,77778
2) Wasser HO	Wasserstoff H	0,11111	0,22222
3) Chlorwasserstoff HCl	Wasserstoff H	0,02742	0,05484
4) Bromwasserstoff HBr	Wasserstoff H	0,01260	0,02520
5) Jodwasserstoff HJ	Wasserstoff H	0,00785	0,01570

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,68614	3,58152	4,47690	5,37228	6,26766	7,16304	8,05842
0,31386	0,41848	0,52310	0,62772	0,73234	0,83696	0,94158
2,43174	3,24232	4,05290	4,86348	5,67406	6,48464	7,29522
0,56826	0,75768	0,94710	1,13652	1,32594	1,51536	1,70478
2,22135	2,96180	3,70225	4,44270	5,18315	5,92360	6,66405
0,77865	1,03820	1,29775	1,55730	1,81685	2,07640	2,33595

2,66666	3,55555	4,44444	5,33333	6,22222	7,11110	7,99999
0,33334	0,44445	0,55556	0,66667	0,77778	0,88890	1,00001
0,08226	0,10968	0,13710	0,16452	0,19194	0,21936	0,24678
0,03780	0,05040	0,06300	0,07560	0,08820	0,10080	0,11340
0,02355	0,03140	0,03925	0,04710	0,05495	0,06280	0,07065

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLVII. Wasserstoff. H.			
6) Fluorwasserstoff HF	Wasserstoff H	0,05067	0,10134
7) Cyanwasserstoff $H + NC$	Wasserstoff H	0,03645	0,07290
8) Schwefelwasserstoff HS	Wasserstoff H	0,05842	0,11684
9) Selenwasserstoff HSe	Wasserstoff H	0,02461	0,04922
10) Tellurwasserstoff HTe	Wasserstoff H	0,01524	0,03048
11) Ammoniak H^3N	Wasserstoff H^3	0,17456	0,34912
12) Chlorwasserstoff-Ammoniak $NH^3 + HCl$	Ammoniak NH^3	0,32030	0,64060
13) Ammoniumplatinchlorid $PtCl^4 + NH^3Cl^2H^2$	Ammoniak NH^3	0,07692	0,15384
14) Platin Pt	Ammoniak NH^3	0,17390	0,34780
15) Phosphorwasserstoff H^3P	Wasserstoff H^3	0,08712	0,17424
16) Arsenikwasserstoff H^3As	Wasserstoff H^3	0,03830	0,07660
17) Erstes Kohlenwasserstoff H^4C	Wasserstoff H^4	0,24616	0,49232

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,15201	0,20268	0,25335	0,30402	0,35469	0,40536	0,45603
0,10935	0,14580	0,18225	0,21870	0,25515	0,29160	0,32805
0,17526	0,23368	0,29210	0,35052	0,40894	0,46736	0,52578
0,07383	0,09844	0,12305	0,14766	0,17227	0,19688	0,22149
0,04572	0,06096	0,07620	0,09144	0,10668	0,12192	0,13716
0,52368	0,69824	0,87280	1,04736	1,22192	1,39648	1,57104
0,96090	1,28120	1,60150	1,92180	2,24210	2,56240	2,88270
0,23076	0,30768	0,38460	0,46152	0,53844	0,61536	0,69228
0,52170	0,69560	0,86950	1,04340	1,21730	1,39120	1,56510
0,26136	0,34848	0,43560	0,52272	0,60984	0,69696	0,78408
0,11490	0,15320	0,19150	0,22980	0,26810	0,30640	0,34470
0,73848	0,98464	1,23080	1,47696	1,72312	1,96928	2,21544

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
XLVII. Wasserstoff. H.			
18) Zw. Kohlenwasserst. H^4C^2	Wasserstoff H^4	0,14036	0,28072
XLVIII. Wismuth. Bi.			
1) Wismuthoxyd BiO	Wismuth Bi	0,89867	1,79735
2) Wismuthoxyd BiO	Sauerstoff O	0,10133	0,20265
XLIX. Wolfram. W.			
1) Wolframoxyd WO^2	Wolfram W	0,85541	1,71082
2) Wolframoxyd WO^2	Sauerstoff O^2	0,14459	0,28918
3) Wolframsäure WO^3	Wolfram W	0,79773	1,59547
4) Wolframsäure WO^3	Sauerstoff O^3	0,20227	0,40453
L. Yttrium. Y.			
1) Yttererde YO	Yttrium Y	0,80073	1,60147
2) Yttererde YO	Sauerstoff O	0,19927	0,39853

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,42108	0,56144	0,70180	0,84216	0,98252	1,12288	1,26324
2,69602	3,59470	4,49337	5,39204	6,29072	7,18939	8,08807
0,30398	0,40530	0,50663	0,60796	0,70928	0,81061	0,91193
2,56622	3,42163	4,27704	5,13245	5,98786	6,84326	7,69877
0,43378	0,57837	0,72296	0,86755	1,01214	1,15674	1,30123
2,39320	3,19094	3,98867	4,78641	5,58414	6,38188	7,17961
0,60680	0,80906	1,01133	1,21359	1,41586	1,61812	1,82039
2,40220	3,20293	4,00366	4,80440	5,60513	6,40586	7,20660
0,59780	0,79707	0,99634	1,19560	1,39487	1,59414	1,79340

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
LI. Zink. Zn.			
1) Zinkoxyd ZnO	Zink Zn	0,80128	1,60256
2) Zinkoxyd ZnO	Sauerstoff O	0,19872	0,39744
3) Schwefels. Zinkoxyd $ZnO + SO^3$	Zinkoxyd ZnO	0,50103	1,00206
LII. Zinn. Sn.			
1) Zinnoxydul SnO	Zinn Sn	0,88028	1,76056
2) Zinnoxydul SnO	Sauerstoff O	0,11972	0,23944
3) Zinnoxyd SnO^2	Zinn Sn	0,78616	1,57233
4) Zinnoxyd SnO^2	Sauerstoff O^2	0,21384	0,42767
5) Zinnoxyd SnO^2	Zinnoxydul SnO	0,89308	1,78616
6) Schwefelzinn SnS^2	Zinn Sn	0,64634	1,29268
7) Schwefelzinn SnS^2	Zinnoxydul SnO	0,73425	1,46850
8) Schwefelzinn SnS^2	Zinnoxyd SnO^2	0,82215	1,64430

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,40385	3,20513	4,00641	4,80769	5,60897	6,41026	7,21154
0,59615	0,79487	0,99359	1,19231	1,39103	1,58974	1,78846
1,50309	2,00412	2,50515	3,00618	3,50721	4,00824	4,50927

2,64085	3,52113	4,40141	5,28169	6,16197	7,04226	7,92254
0,35915	0,47887	0,59859	0,71831	0,83803	0,95774	1,07746
2,35849	3,14466	3,93082	4,71698	5,50315	6,28931	7,07547
0,64151	0,85534	1,06918	1,28302	1,49685	1,71069	1,92453
2,67924	3,57232	4,46540	5,35848	6,25156	7,14464	8,03772
1,93902	2,58536	3,23170	3,87804	4,52438	5,17072	5,81706
2,20275	2,93700	3,67125	4,40550	5,13975	5,87400	6,60825
2,46645	3,28860	4,11075	4,93290	5,75505	6,57720	7,39935

Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
LII. Zinn. Sn.			
9) Quecksilberchlorür $2HgCl$	Zinnoxydul SnO	0,28084	0,56168
10) Quecksilberchlorür $2HgCl$	Zinnchlorür $SnCl^2$	0,39604	0,79208

Bemer-

Die Reihen 9 und 10 dieser Tafel beziehen sich auf das, was S. 247. über die Bestimmung des Zinnoxyduls und des Zinnchlorürs, wenn diese mit Zinnoxyd und mit Zinnchlorid

LIII. Zirconium. Zr.

1) Zirconerde ZrO^3	Zirconium Zr	0,73695	1,47390
2) Zirconerde ZrO^3	Sauerstoff O^3	0,26305	0,52610

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,84252	1,12336	1,40420	1,68504	1,96588	2,24672	2,52756
1,18812	1,58416	1,98020	2,37624	2,77228	3,16832	3,56436

kungen.

zusammen vorkommen, gesagt worden ist. Aus einer erhaltenen Menge von Quecksilberchlorür kann man hiernach die Menge des Zinnoxyduls und Zinnchlorürs berechnen.

2,21086	2,94781	3,68476	4,42171	5,15865	5,89560	6,63255
0,78914	1,05219	1,31524	1,57829	1,84135	2,10440	2,36745

T a f e l

über das specifische und absolute Gewicht der wichtigsten Gase, über das Bestandtheils- und Verdichtungs-Verhältnifs bei den zusammengesetzten unter ihnen.

Die folgende Tafel gewährt einen mehrseitigen Nutzen, und ist daher weiter ausgedehnt, als es zum Behufe analytischer Untersuchungen nöthig gewesen wäre. Sie enthält in der ersten Spalte: die Namen der Gase; in der zweiten: die Bestandtheile der zusammengesetzten Gase, dem Volumen nach angegeben; in der dritten: das Verdichtungs-Verhältnifs, oder das Verhältnifs der Räume, welche diese Bestandtheile zusammengenommen vor und nach ihrer Verbindung bei Gleichheit der Temperatur und des Drucks erfüllen; in der vierten und fünften: das gefundene und berechnete specifische Gewicht aller in der ersten Spalte genannten Gase; und in den neun übrigen: das absolute Gewicht derselben, in Grammen ausgedrückt, für 1000 bis 9000 Cubikcentimeter, bei 0° Temperatur und 0,76 Meter Barometerstand. Zu den Gasen sind hier auch die Dämpfe gezählt, weil sie sich von ersteren nur durch ihre leichtere Verdichtbarkeit zum tropfbar flüssigen oder festen Zustand unterscheiden. Man hat in neueren Zeiten die specifischen Gewichte der Dämpfe so vieler, besonders organischer, Substanzen bestimmt, dafs es für den Raum eines Handbuchs der analytischen Chemie unzweckmäfsig sein würde, dieselben alle hier aufzunehmen. Es ist deshalb hier nur der wichtigsten derselben Erwähnung gethan.

Zur Erläuterung dieser Tafel diene Nachstehendes:

S p a l t e I. N a m e n d e r G a s e. Alle in dieser

Spalte aufgeführten Körper, einfache wie zusammengesetzte, hat man sich als in den gasförmigen Zustand versetzt zu denken. Was die einfachen unter ihnen betrifft, so sind von denselben bis jetzt nur Arsenik, Brom, Chlor, Jod, Phosphor, Quecksilber, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Wasserstoff für sich im gasförmigen Zustande gewägt worden; das specifische Gewicht des Gases vom Antimon, Bor, Chrom, Fluor, Kiesel, Kohle, Selen, Titan und Zinn hat man blofs aus dem ihrer gasigen Verbindungen mit anderen Körpern nach mehr oder weniger triftigen Gründen der Wahrscheinlichkeit festzusetzen gesucht, und es ist also möglich, dafs künftige Untersuchungen hierin noch Manches ändern werden. Auch unter den zusammengesetzten Substanzen befinden sich mehrere, die entweder rein hypothetisch sind, oder die noch nicht für sich dargestellt wurden, oder, wenn dies auch der Fall war, die man wenigstens noch nicht in Gasgestalt versetzt und gewägt hat.

Spalte II. Bestandtheile eines Volums der zusammengesetzten Gase. Diese Bestandtheile sind hier in Raumtheilen angegeben. Alle vor den Symbolen der Elemente stehenden Zahlen bedeuten also Volume oder Maafse, nicht, wie sonst, Atomengewichte.

Die Zusammensetzung einiger Verbindungen, wie sie in dieser Spalte in Volumtheilen angegeben ist, wird man verschieden finden von der, wie man sie gewöhnlich in Atomgewichten angiebt. Der Grund hiervon ist folgender: Bisher glaubte man annehmen zu dürfen, dafs die specifischen Gewichte der elementaren Gase, d. h. die absoluten Gewichte derselben bei Gleichheit des Volums, des Drucks und der Temperatur, proportional seien den Atomgewichten, oder anders ausgedrückt, dafs gleiche Volume der in Gasgestalt versetzten Elemente, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, auch stets eine gleiche Anzahl von Atomen derselben enthalten. In dieser An-

nahme würden sich die Mengen der Atome, welche in irgend zwei Gasvolumen von verschiedener Gröfse enthalten sind, geradezu wie die Gröfse dieser Volume verhalten. So lange man nur das specifische Gewicht der für gewöhnlich gasförmigen Elemente Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Chlor kannte, hatte man keinen Grund, von dieser einfachen Hypothese abzugehen; ja man war sogar berechtigt, dieselbe bei der Bestimmung des Wasserstoffatoms als Richtschnur anzunehmen, und ihr gemäfs, weil der Wasserdampf aus zwei Volumen Wasserstoffgas und einem Volum Sauerstoffgas besteht, auch das Wasser als zusammengesetzt aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff zu betrachten, wiewohl man es, nach dem Beispiele der englischen Chemiker, eben so gut als bestehend aus gleicher Atomenzahl von beiden Elementen ansehen könnte, wenn man das Wasserstoffatom doppelt so schwer annähme, als es gewöhnlich geschieht.

Neuere Wägungen einiger nicht permanenten elementaren Gase, von Dumas und Mitscherlich unternommen, haben indefs gezeigt, dafs jene Hypothese nicht mehr haltbar sei, oder wenigstens, dafs man, um sie aufrecht zu halten, sehr gezwungene Umänderungen mit den Atomengewichten vornehmen müfste. Es hat sich nämlich ergeben, dafs das Schwefelgas 3 Mal, das Phosphor- und Arsenikgas 2 Mal, und das Quecksilbergas $\frac{1}{2}$ Mal so schwer ist, als es die eben erwähnte Hypothese vermuthen liefs. Wollte man nun beim Schwefel noch jetzt das Atomgewicht als gleich dem Gewichte eines Volums betrachten, so wäre man genöthigt, die Schwefelsäure aus einem Atom Schwefel und neun Atomen Sauerstoff bestehen zu lassen. Dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft ist es also angemessener, zwischen dem Atomengewicht der Elemente und ihrem specifischen Gewichte in Gasgestalt einen Unterschied zu machen, also anzunehmen, dafs bei Gleichheit des Vo-

lums, des Drucks und der Temperatur, die elementaren Gase nicht sämmtlich gleichviel Atome enthalten, wie man es für die zusammengesetzten Gase schon immer hat thun müssen. Nimmt man z. B. an, dafs bei 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand in einem Cubikcentimeter Sauerstoffgas 100 Sauerstoffatome befindlich sind, so würde man sagen müssen: Unter gleichen Umständen sind in 1 Cubikcentimeter Schwefelgas 300 Schwefelatome, in 1 Cubikcentimeter Phosphor- oder Arsenikgas 200 Phosphor- oder Arsenikatome, und in 1 Cubikcentimeter Quecksilbergas 50 Quecksilberatome. Unterstützt wird diese atomistische Ansicht dadurch, dafs, so weit die bisherige Erfahrung reicht, die beobachteten specifischen Gewichte der elementaren Gase, in Fällen, wo sie nicht mit den aus den Atomengewichten direct berechneten zusammenfallen, wirklich immer sehr nahe ganze Multipla oder Submultipla von ihnen sind.

Dieser letzte Umstand erlaubt auch jetzt noch, die specifischen Gewichte der in Gas verwandelten Elemente aus ihren Atomengewichten abzuleiten, und zwar mit gröfserer Genauigkeit, als sie direct durch Wägungen festzustellen sind, sobald man nur durch Versuche die ganze Zahl ermittelt hat, mit welcher das Atomgewicht zu multipliciren oder dividiren ist. Man findet dadurch zunächst das specifische Gewicht des elementaren Gases gegen das des Sauerstoffgases als Einheit, weil bei den Atomgewichten das des Sauerstoffs als Einheit genommen ist; man braucht es aber nur mit dem specifischen Gewichte des Sauerstoffgases, wie es gegen das zur Einheit angenommene der atmosphärischen Luft bestimmt ist, d. h. mit 1,1026 zu multipliciren, um das des elementaren Gases ebenfalls in Bezug auf dieselbe Einheit zu erhalten. Auf diese Weise sind fast alle in der Tafel enthaltenen specifischen Gewichte der elementaren Gase festgestellt, mit Ausnahme der vom Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgas, für welche nur die Resultate der sehr genauen

Wägungen von Berzelius und Dulong in Spalte IV. angegeben sind.

Für die Elemente Bor, Chrom, Fluor, Kiesel, Kohle, Titan und Zinn, welche man für sich noch nicht im gasförmigen Zustande hat darstellen, geschweige denn wägen können, sind, in Ermangelung eines besseren Anhaltspunkts, die specifischen Gewichte ihrer Gase einstweilen direct den Atomengewichten proportional gesetzt. Dagegen ist das Antimongas doppelt so schwer angenommen, wie es sich aus dem Atomgewicht ergiebt, weil dies, in Analogie mit dem Arsenikgase, die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Andererseits ist das Selengas nur halb so schwer angesetzt, wie es direct aus dem Atomgewichte hervorgeht, weil damit der Dampf der selenichten Säure die einfachste Zusammensetzung bekommt. Beide Annahmen sind natürlich für jetzt reine Hypothesen.

Aus dieser Spalte ersieht man nun übrigens, wie viel, entweder in Wirklichkeit oder der wahrscheinlichsten Hypothese nach, ein Volum eines zusammengesetzten Gases an Volumen seiner Bestandtheile enthält; und wenn diese Bestandtheile wiederum zusammengesetzt sind, erfährt man gleichergestalt, wie viele Volume an elementaren Gasen zur Bildung sowohl dieser Bestandtheile, als auch des aus ihrer Verbindung entstandenen Gases beigetragen haben. So findet man z. B., dafs ein Volum Cyanwasserstoff enthält an näheren Bestandtheilen ein halbes Volum Cyangas und ein halbes Volum Wasserstoffgas, und an entfernteren Bestandtheilen ein halbes Volum Stickstoffgas, ein halbes Volum Kohlengas und ein halbes Volum Wasserstoffgas. Eben so sieht man, dafs ein Volum vom Gase der wasserfreien Schwefelsäure einschliefst entweder $\frac{1}{6}$ Volum Schwefel und $\frac{9}{6}$ Volum Sauerstoff, oder 1 Volum schweflichter Säure und $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoff. Ein ferneres Beispiel liefert das Aethergas; ein Volum desselben besteht entweder aus

2 Volumen Kohlengas, 5 Volumen Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas, oder aus 2 Volumen Aetherin und 1 Volum Wassergas, oder aus 1 Volum Aethyl und $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoffgas.

Es ist jedoch zu bemerken, dafs bei den Gasen der sogenannten organischen Substanzen, wie Aether, Alkohol u. s. w., die in der Kolumne angegebene binäre Zusammensetzung nur hypothetisch ist, wenn man auch die beiden nach einer solchen Zusammensetzung vorhandenen Stoffe wirklich im gasförmigen Zustande kennt und gewogen hat. Schon bei unorganischen Verbindungen können wir über die Vereinigungsart der Elemente in denselben nur Vermuthungen aufstellen, und dies mufs bei organischen Verbindungen in noch höherem Maafse der Fall sein, als wir diese wohl in die angegebenen Bestandtheile zerfällen, fast nie aber wieder aus denselben zusammensetzen können. Die aufgestellten binären Zusammensetzungen der organischen Gase hat man demnach nur als ein für anderweitige Vergleichungen nützliches Bild anzusehen. Für ihre Richtigkeit spricht nicht, dafs die nach ihnen berechneten specifischen Gewichte mit den beobachteten übereinstimmen; denn es lassen sich unzählige solcher Zusammensetzungen aufstellen, die alle dieselbe Eigenschaft besitzen, und selbst die unmittelbare Zusammensetzung dieser Gase aus ihren Elementen führt immer zu gleichem Resultat. Wenn man z. B. das specifische Gewicht des Kohlengases zwei Mal, das des Wasserstoffgases fünf Mal, und das des Sauerstoffgases ein halbes Mal nimmt, so giebt die Summe dieser Producte das specifische Gewicht des Aethergases eben so gut, wie wenn man zum doppelten specifischen Gewicht des Aetherins oder ölbildenden Gases das einfache des Wassers addirt, oder dem einfachen specifischen Gewicht des Aethyls das halbe des Sauerstoffgases hinzufügt.

Für die atmosphärische Luft, welche nur als

ein Gemenge angesehen werden darf, ist keine Zusammensetzung angegeben. Nach Brunner enthält sie 0,209 Volumen Sauerstoff und 0,791 Vol. Stickstoff, von welchen letzteren, nach Saussure, im Freien durchschnittlich 0,00415 Vol. Kohlensäure abzuziehen sind. Die Zimmerluft, die immer etwas reicher an Kohlensäure ist, als die freie Luft, kann man also im trockenen Zustande ansehen als bestehend aus: 0,209 Volumen Sauerstoffgas, 0,786 Vol. Stickstoffgas und 0,005 Vol. Kohlensäure. Ein solches Gemenge ist es beiläufig, auf dessen specifisches Gewicht die specifischen Gewichte der übrigen Gase bezogen worden sind, da man, wie es scheint, die Luft bei dergleichen Wägungen nie von der Kohlensäure befreit hat. Diese Beimengung hat zwar nur einen geringen Einfluſs auf das specifische Gewicht der Luft, denn wenn man das einer trockenen Luft mit 0,5 Volumprocenten Kohlensäure, wie bisher geschehen, = 1 setzt, wird das der kohlensäurefreien Luft = 0,99737; der Einfluſs wird aber bedeutend, wenn man aus den specifischen Gewichten der Bestandtheile der Luft die Menge derselben berechnen will. — Nimmt man an, die Luft enthalte keine Kohlensäure, so findet man durch eine solche Rechnung als Bestandtheile derselben: 0,18957 Vol. Sauerstoffgas und 0,81043 Vol. Stickstoffgas; nimmt man aber 0,005 Vol. Kohlensäure in der Luft an, so findet man die übrigen 0,995 Vol. bestehend aus: 0,2102 Vol. Sauerstoff und 0,7848 Vol. Stickgas, ein Verhältniſs, das, wie man sieht, sehr nahe mit der Erfahrung übereinstimmt.

Noch verdient gesagt zu werden, weshalb in dieser Spalte sehr häufig da, wo die Volummengen der Bestandtheile eines Volums vom zusammengesetzten Gase Bruchzahlen sind, diese Brüche nicht auf die kleinste Form zurückgeführt, sondern immer mit gleichen Nennern angegeben wurden. Dies geschah aus keinem andern Grunde, als um die Uebersicht der Verhältnisse zu erleichtern. Daraus z. B., daſs beim Phosphorchlorid angegeben ist,

ein Volum desselben enthalte $\frac{1}{6}$ Volum Phosphor und $\frac{10}{6}$ Volum Chlor, ersieht man sogleich auf den ersten Blick, dafs hier Phosphor und Chlor, dem Volume nach, im Verhältnifs wie 1 : 10 stehen, und dafs 1 Vol. Phosphorgas mit 10 Vol. Chlorgas, also 11 Volume Bestandtheile, nach ihrer chemischen Verbindung 6 Vol. Phosphorchloridgas geben. Diese leichte Uebersicht würde aber verloren gegangen sein, wenn man als Zusammensetzung eines Volums Phosphorchloridgases angegeben hätte: $\frac{1}{6}$ Volum Phosphorgas und $\frac{5}{3}$ Vol. Chlorgas, was sonst natürlich eben so richtig gewesen wäre.

Spalte III. Verdichtungsverhältnisse. Diese Spalte enthält ein den zusammengesetzten Gasen eigenthümliches Element, welches zwischen zwei, den Gewichtsverhältnissen ihrer Bestandtheile nach, völlig gleich zusammengesetzten Verbindungen einen wesentlichen Unterschied feststellen kann, nämlich das Verhältnifs des Raumes, den die Bestandtheile eines Gases zusammengenommen vor und nach ihrer Verbindung einnehmen. Dies Verhältnifs ist in der vorliegenden Tafel schlechthin Verdichtungsverhältnifs genannt, weil in der That in den meisten Fällen die Bestandtheile zusammengenommen vor ihrer chemischen Vereinigung einen gröfseren Raum einnehmen als nachher, folglich eine wirkliche Verdichtung statt findet. Es kommen indefs auch Fälle vor, wo die Bestandtheile zusammengenommen vor ihrer Verbindung einen kleineren Raum erfüllen als nachher, wo also eine Verdünnung statt findet. Mit Gewifsheit hat die Erfahrung bisher erst einen solchen Fall, den beim Gase des Zinnobers, kennen gelehrt, wo eine Ausdehnung im Verhältnifs wie 7 : 9 statt findet. Ist das für das Kohlengas hypothetisch angenommene specifische Gewicht richtig, so würde eine ähnliche Verdünnung auch bei dew Schwefelkohlenstoff statt finden. Es verdient bemerkt zu werden, dafs bei den festen Verbindungen, bei denen sich auch, wiewohl

viel geringere Volumveränderungen in der Summe der Bestandtheile vor und nach ihrer Vereinigung darbieten, auch dergleichen Verdünnungen vorkommen; nach Boullay, z. B. beim Quecksilberjodür, Quecksilberjodid und Bleijodid. Die Erscheinungen sind hier aber verwickelter, da sie mit der Krystallform der Bestandtheile und ihrer Verbindung im Zusammenhange stehen.

Die angegebenen Verdichtungs-Verhältnisse beziehen sich, wie auch schon gesagt, immer nur auf die Bestandtheile zusammengenommen, nicht auf dieselben einzeln betrachtet. Die Summe der Bestandtheile wird, mit Ausnahme der beiden eben angeführten Fälle, immer verdichtet, die einzelnen Bestandtheile aber können dabei entweder verdichtet werden oder unverdichtet bleiben, oder verdünnt werden. Beim Gase der wasserfreien Schwefelsäure haben die Bestandtheile zusammengenommen eine Verdichtung im Verhältnifs wie 10 : 6 erlitten, das Sauerstoffgas aber ist nur im Verhältnifs wie 9 : 6 verdichtet, das Schwefelgas hingegen im Verhältnifs wie 1 : 6 verdünnt worden; beim Schwefelwasserstoffgas hat das Schwefelgas dieselbe Verdünnung erlitten, das Wasserstoffgas aber ist unverdichtet geblieben. Bei den Gasen, deren binäre Bestandtheile wiederum zusammengesetzt sind, wie z. B. beim Aether und Alkohol, bezieht sich das angegebene Verdichtungs-Verhältnifs nicht auf die entfernten, sondern auf die näheren Bestandtheile, und zwar auch hier auf ihre Summe. Je nach der binären Zusammensetzung, die man für ein solches Gas aufgestellt hat, ist auch die Verdichtung verschieden. Betrachtet man das Alkoholgas als bestehend aus Aetherin und Wassergas, so ist das Verdichtungs-Verhältnifs 2 : 1; sieht man es aber als zusammengesetzt aus Aether und Wasser an, so ist das Verdichtungs-Verhältnifs 1 : 1, oder es hat bei dem Acte der Verbindung keine Verdichtung statt gefunden. Will man blofs die Verdichtungen oder Ver-

dünnungen der Elemente des Alkoholgases in Betracht ziehen, so hat man $C^1 H^3 O^{\frac{1}{2}}$, und daraus geht hervor, dafs das Kohlengas unverdichtet geblieben, das Wasserstoffgas drei Mal verdichtet, und das Sauerstoffgas zwei Mal verdünnt worden ist.

Schon vorhin wurde bemerkt, dafs der Verdichtungsgrad der Bestandtheile einen Unterschied zwischen zwei zusammengesetzten Gasen feststellen könne, die sonst in der Natur und dem Mengenverhältnifs ihrer Bestandtheile nicht verschieden sind. Ein solches Beispiel bietet das Aetherin oder ölbildende Gas und das Gas von Faraday's Quadricarburet dar. Beide bestehen in dem Verhältnisse 1 : 2 aus Kohlengas und Wasserstoffgas, allein das Quadricarburet schliefst von diesen beiden elementaren Gasen ein doppelt so grofses Volum ein, als das ölbildende Gas, und daher ist beim ersteren das Verdichtungs-Verhältnifs, wie immer auf die Summe der Bestandtheile bezogen, auch doppelt so grofs, als beim letzteren Gase. Ein Volum ölbildendes Gas erfordert daher zu seiner vollständigen Verbrennung 3 Volume Sauerstoffgas; ein Volum vom Gase des Quadricarburets dagegen 6 Volume Sauerstoffgas.

Aus den Spalten II. und III. lassen sich viele lehrreiche Umstände leicht übersehen. So z. B. sieht man, dafs das Sauerstoffgas, wenn es durch Aufnahme von Kohle in Kohlensäure übergeht, sein Volum nicht verändert; dafs es aber, wenn es durch Aufnahme von der doppelten Menge Kohle in Kohlenoxydgas verwandelt wird, sein Volum verdoppelt; ferner, dafs, wenn man aus Schwefelwasserstoffgas den Schwefel durch Erhitzung mit einem Metalle fortnimmt, ein eben so grofses Volum Wasserstoffgas zurückbleibt; dafs dagegen, wenn man Chlorwasserstoffgas über ein Metall hinwegstreichen läfst, nur ein halb so grofses Volum Wasserstoffgas frei wird; dafs andererseits, wenn man aus 1 Vol. Phosphorwasserstoffgas den Phosphor fortnimmt, $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas zu-

rückbleiben. Eben so ist ersichtlich, dafs man 3 Vol. Sauerstoffgas zur vollständigen Verbrennung von 1 Vol. ölbildenden Gases nöthig hat, weil in diesem Gase 1 Volum Kohlengas und 2 Volume Wasserstoffgas vorhanden sind, und das erstere 2 Vol., und die letzteren 1 Volum Sauerstoffgas zu ihrer Umwandlung in Kohlensäure und Wasser erfordern. Zur vollständigen Verbrennung von 1 Volum Kohlenoxyd ist aus einem ähnlichen Grunde $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoffgas nöthig. Endlich ist in der dritten Spalte noch bei den Gasen der einfachen Substanzen angegeben, wie viel Atome sich relativ in einem Volum befinden; dafs z. B. im Gase des Antimons und Arseniks zwei Atome, in dem des Quecksilbers und Selens dagegen nur ein halbes Atom enthalten ist.

Spalte IV. Beobachtetes specifisches Gewicht. — Die Zahlen dieser Spalte sind die Resultate der zuverlässigsten Wägungen. Aus den Lücken in dieser Spalte ersieht man, von welchen Gasen das specifische Gewicht ein hypothetisches ist.

Spalte V. Berechnetes specifisches Gewicht. Alle in dieser Spalte angeführten specifischen Gewichte, mit Ausnahme der vom Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgas, sind auf angegebene Weise aus den Atomengewichten hergeleitet, und beziehen sich auf das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft. Wollte man sie auf das specifische Gewicht des Sauerstoffgases beziehen, so müfste man alle Zahlen durch dieses Gewicht dividiren.

Spalte VI. bis XIV. Absolutes Gewicht der Gase. Da das französische Maafs- und Gewichtssystem anerkannte Vorzüge hat, und die Fundamentalwägungen bereits in diesem System angegeben sind, so wurde dasselbe auch hier zum Grunde gelegt. Die erste dieser neun Spalten enthält das in Grammen ausgedrückte Gewicht von einem Liter oder von 1000 Cubikcentimetern eines jeden Gases, wenn es sich unter dem Drucke von

einer 0,76 Meter hohen Quecksilbersäule (dem mittleren Druck der Atmosphäre an Orten, die wenig über dem Meere liegen) und bei der Temperatur 0° C. befindet. Bei dieser Temperatur können nun zwar die sogenannten Dämpfe, welche bei weitem die Mehrzahl der in der Tafel aufgeführten Gase ausmachen, nicht den eben genannten Druck ertragen, ohne nicht in den tropfbaren oder festen Zustand zurückzukehren, und es sind demnach die Gewichtsangaben derselben in dieser Spalte ideelle Zahlen. Mittelst des Mariotte'schen Gesetzes und des von Gay-Lussac und Rudberg für die Wärmeausdehnung der Gase aufgefundenen Gesetzes läfst sich indefs leicht aus diesen Zahlen das Gewicht jener Gase für Temperaturen finden, bei welchen sie dem Druck der Atmosphäre, oder überhaupt irgend einem anderen Druck, wirklich das Gleichgewicht halten. Will man z. B. das Gewicht von 1000 Cubikcentimetern eines Wasserdampfs erfahren, der für sich bei 100° C. dem Druck einer 0,76 Meter hohen Quecksilbersäule das Gleichgewicht hält, so braucht man nur das in der Spalte angegebene Gewicht von 0,80556 Grammen durch 1,365 (der Vergröfserung eines jeden Gasvolums von 0° bis 100° C.) zu dividiren. Ueberhaupt wenn die Temperatur nicht Null, sondern eine beliebige t, und der Druck nicht 0,76 Meter, sondern ein beliebiger, von p Metern ist, erfährt man das Gewicht von 1000 Cubikcentimetern eines Gases, wenn man das bei 0° C. und 0,76 Meter dividirt durch $1 + 0{,}0365 \,.\, t$ und multiplicirt durch $\frac{p}{0{,}76}$. Die in der Spalte VI. enthaltenen Gewichte von 1000 Cubikcentimetern Gas bei 0° und 0,76 Meter sind übrigens Multiplicationen der in der Spalte V. enthaltenen specifischen Gewichte, durch das Gewicht einer gleichen Volumenmenge trockener atmosphärischer Luft unter denselben Umständen, ein Gewicht, welches nach Biot's Wägungen 1,299075 Grm.

Den Gebrauch dieser letzten Spalten wird man am besten aus einem Beispiele ersehen. Gesetzt man habe, wie Liebig und Wöhler (Poggendorff's Annalen, Bd. XX. S. 399.), Cyanäther mit Kupferoxyd verbrannt, und dabei, nach Reduction auf 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand, 120 Cubikcentimeter eines Gases erhalten, das, durch Kalihydrat zerlegt, sich aus 4 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoffgas zusammengesetzt erweist. Die Frage ist nun: Wie viel Cyan und wie viel Kohlenstoff noch aufserdem im Cyanäther vorhanden sind. Aus Spalte II. ersieht man, dafs in 1 Vol. Kohlensäure enthalten ist $\frac{1}{2}$ Vol. Kohle, und in 1 Vol. Cyan enthalten sind 1 Vol. Stickstoffgas und 1 Vol. Kohle. Die gefundenen 24 Cubikcentimeter Stickgas entsprechen also 24 Cubikcentimeter Cyan, und nach Spalte VII. und IX. wiegen diese: 0,056706 Grm. In 24 Cubikcentimetern Cyan befinden sich ferner 24 Cubikcentimeter Kohle, welche 48 Cubikcentimetern Kohlensäure entsprechen; diese von den gesammten 96 Cubikcentimetern der gefundenen Kohlensäure abgezogen, bleiben 48 Cubikcentimeter übrig, also 24 Cubikcentimeter für die nicht mit dem Stickstoff verbunden gewesene Kohle. Das Gewicht dieser 24 Cubikcentimeter Kohle, aus Spalte VII. und IX. genommen, ist: 0,0262764 Grm.

Bekanntlich kann der Cyanäther angesehen werden als bestehend entweder aus Cyanursäure und Alkohol, oder aus Cyanursäure, Aether und Wasser. Man kann also fragen: Wie viel Alkohol oder Aether jene 24 Cubikcentimeter Kohle andeuten. Aus Spalte II. ersieht man, dafs 1 Vol. Alkoholdampf enthält: 1 Vol. Kohlengas, und 1 Vol. Aetherdampf enthält: 2 Vol. Kohlengas. — 24 Cubikcentimeter Kohlengas entsprechen also 24 Cubikcentimetern Alkoholdampf, und das Gewicht des letzteren, aus Spalte VII. und XI. genommen, ist: 0,04990008 Grm. — 24 Cubikcentimeter Kohlengas entsprechen ferner 12 Cubikcentimetern Aetherdampf, und diese wiegen, wie sich ebenfalls aus den genannten Spalten ergiebt, 0,04023336 Grm.

Dergleichen Herleitungen der Gewichtsmengen aus den Volumen setzen voraus, dafs die Gase trocken sind, denn die Tafel giebt natürlich nur das Gewicht der trocknen Gase an. Indefs läfst sich auch aus feuchten Gasen das Gewicht derselben mittelst dieser Tafel finden, nur mufs man dieselben dann durch Hinzufügung eines kleinen Ueberschusses von Wasser auf den Punkt der höchsten Feuchtigkeit bringen, und zugleich die Temperatur nebst den Druck, welchem sie ausgesetzt sind, nach der S. 653. gegebenen Anwendung genau beobachten. Aus der Tafel S. 664. findet man darauf, welchem Theile dieses Drucks der Wasserdampf vermöge seiner Spannkraft bei der beobachteten Temperatur das Gleichgewicht hält, und wenn man diesen Drucktheil von dem gesammten Druck abzieht, bekommt man den Druck, welchen das trockne Gas erleidet. Dann findet sich das Gewicht des trocknen Gases sehr leicht auf die S. 877. angegebene Weise. Hätte man z. B. 90 Cubikcentimeter vollkommen feuchte Kohlensäure bei 20° C. und unter einem Druck von 757,31 Millimetern, so findet man zunächst aus der Tafel S. 664., dafs 17,3 Millimeter auf Rechnung der Spannkraft des Wasserdampfs kommen. Die trockne Kohlensäure steht demnach unter dem Druck von 740 Millimetern Quecksilber. Das Gewicht von 90 Cubikcentimetern Kohlensäure, wie es die folgende Tafel giebt, nämlich 0,17818 mufs also mit 740 multiplicirt und mit 760 dividirt werden. Da sie aber auch die Temperatur 20° C. hat, so mufs man das so erhaltene Gewicht nach Tafel S. 654. überdiefs durch $(1 + 0{,}0365 \,.\, 20)$ dividiren. Dadurch findet man dann das Gewicht der 90 Cubikcentimeter bei 20° und 740 Millimeter Barometerstand gleich 0,16139 Grm. Besser ist es aber immer, die Gase zu trocknen, weil das Wasser stets etwas von ihnen absorbirt, und wenn sie leicht löslich sind, die Spannkraft des Dampfs der Lösung nicht mehr der des reinen Wasserdampfs gleich ist.

Namen der Gase.	Bestandtheile eines Volums der zusammengesetzten Gase. Volume.	Verdichtungsverhältnisse.	Specifisches Gewicht. Beobacht.	Berechnet.	Ab- 1000.
Aether	$C^2H^5O\frac{1}{2}$	15 : 2			
Aetherinhydrat .	$2CH^2+HO\frac{1}{2}$	3 : 1	2,586	2,58088	3,35276
Aethyloxyd . . .	$C^2H^5+O\frac{1}{2}$	3 : 2			
Aetherin (ölbildendes Gas) . . .	CH^2	3 : 1	0,9852	0,98039	1,27360
Alkohol	$CH^3O\frac{1}{2}$	9 : 2	1,6133	1,60049	2,07916
Aetherhydrat . .	$\frac{1}{2}C^2H^5O\frac{1}{2}+\frac{1}{2}HO\frac{1}{2}$	1 : 1			
Ammoniak	$\frac{1}{2}N+\frac{3}{2}H$	2 : 1	0,5967	0,59120	0,76801
Antimon	Sb	2		17,78388	23,10260
Antimonchlorür . .	$\frac{1}{4}Sb+\frac{6}{4}Cl$	7 : 4	7,8	8,10647	10,53090
Antimonwasserstoff	$\frac{1}{4}Sb+\frac{6}{4}H$	7 : 4		4,54917	5,90972
Arsenik	As	2	10,65	10,36536	13,46538
Arsenikchlorür . .	$\frac{1}{4}As+\frac{6}{4}Cl$	7 : 4	6,3006	6,25183	8,12161
Arsenichte Säure .	As+3O	3 : 1	13,85	13,67316	17,76247
Arsenikjodür . . .	$\frac{1}{4}As+\frac{6}{4}J$	7 : 4	16,1	15,64300	20,32144
Arsenikwasserstoff	$\frac{1}{4}As+\frac{6}{4}H$	7 : 4	2,695	2,69454	3,50041
Atmosphärisch. Luft			1,000	1,00000	1,299075
Bor	B	1		1,59934	1,94776
Borchlorid	$\frac{1}{4}B+\frac{6}{4}Cl$	7 : 4	3,942	4,03532	5,24220
Borfluorid	$\frac{1}{4}B+\frac{6}{4}F$	7 : 4	2,3124	2,30824	2,99858
Brom	Br	1	5,54	5,39337	7,00639
Bromwasserstoff .	$\frac{1}{2}Br+\frac{1}{2}H$	1 : 1		2,73107	3,54788
Chlor	Cl	1	2,47	2,44033	3,17017
Chlorwasserstoff .	$\frac{1}{2}Cl+\frac{1}{2}H$	1 : 1	1,2474	1,25456	1,62977
Chrom	Cr	1		3,87916	5,03932
Chromoxychlorid .	$Cr\frac{1}{2}OCl$	5 : 2	5,9	5,48251	7,12219
Cyan	C+N	2 : 1	1,8064	1,81879	2,36275
Cyanwasserstoff . .	$\frac{1}{2}CN+\frac{1}{2}H$	1 : 1	0,9476	0,94379	1,22606

olutes Gewicht in Grammen, bei 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand von
Cubikcentimetern:

2000.	3000.	4000.	5000.	6000.	7000.	8000.	9000.
6,70552	10,05828	13,41104	16,76380	20,11656	23,46932	26,82208	30,17484
2,54720	3,82080	5,09440	6,36800	7,64160	8,91520	10,18880	11,46240
4,15832	6,23748	8,31664	10,39580	12,47496	14,55412	16,63328	18,71244
1,53602	2,30403	3,07204	3,84005	4,60806	5,37607	6,14408	6,91209
6,20520	69,30780	92,41040	115,51300	138,61560	161,71820	184,82080	207,92340
1,06180	31,59270	42,12360	52,65450	63,18540	73,71630	84,24720	94,77810
1,81944	17,72916	23,63888	29,54860	35,45832	41,36804	47,27776	53,18748
6,93076	40,39614	53,86152	67,32690	80,79228	94,25766	107,72304	121,18842
6,24322	24,36483	32,48644	40,60805	48,72966	56,85127	64,97288	73,09449
5,52494	53,28741	71,04988	88,81235	106,57482	124,33729	142,09976	159,86223
0,64288	60,96432	81,28576	101,60720	121,92864	142,25008	162,57152	182,89296
7,00082	10,50123	14,00164	17,50205	21,00246	24,50287	28,00328	31,50369
2,598150	3,897225	5,196300	6,495375	7,794450	9,093525	10,392600	11,691675
3,89552	5,84328	7,79104	9,73880	11,68656	13,63432	15,58208	17,52984
0,48440	15,72660	20,96880	26,21100	31,45320	36,69540	41,93760	47,17980
5,99716	8,99574	11,99432	14,99290	17,99148	20,99006	23,98864	26,98722
4,01278	21,01917	28,02556	35,03195	42,03834	49,04473	56,05112	63,05751
7,09576	10,64364	14,19152	17,73940	21,28728	24,83516	28,38304	31,93092
6,34034	9,51051	12,68068	15,85085	19,02102	22,19119	25,36136	28,53153
3,25954	4,88931	6,51908	8,14885	9,77862	11,40839	13,03816	14,66793
0,07864	15,11796	20,15728	25,19660	30,23592	35,27524	40,31456	45,35388
4,24438	21,36657	28,48876	35,61095	42,73314	49,85533	56,97752	64,09971
4,72550	7,08825	9,45100	11,81375	14,17650	16,53925	18,90200	21,26475
2,45212	3,67818	4,90424	6,13030	7,35636	8,58242	9,80848	11,03454

Namen der Gase.	Bestandtheile eines Volums der zusammengesetzten Gase. Volume.	Verdichtungsverhältnisse.	Specifisches Gewicht. Beobacht.	Specifisches Gewicht. Berechnet.	1000
Fluor	F	1		1,28894	1,6744
Fluorwasserstoff .	$\frac{1}{2}F + \frac{1}{2}H$	1 : 1		0,67887	0,8819
Jod	J	1	8,716	8,70111	11,3034
Jodwasserstoff . .	$\frac{1}{2}J + \frac{1}{2}H$	1 : 1	4,44	4,38495	5,6963
Kiesel	Si	1		3,05949	1,3248
Kieselchlorid . . .	$\frac{1}{3}Si + 2Cl$	7 : 3	5,939	5,90049	7,6651
Kieselfluorid . . .	$\frac{1}{3}Si + 2F$	7 : 3	3,600	3,59771	4,6736
Kohle	C	1		0,84279	1,0948
Kohlenoxyd	$\frac{1}{2}C + \frac{1}{2}O$	1 : 1	0,9409	0,97269	1,2636
Kohlensäure . . .	$\frac{1}{2}C + O$	3 : 2	1,524	1,52400	1,9797
Phosgengas	$C\frac{1}{2}O\frac{1}{2} + Cl$	2 : 1		3,41302	4,4337
Phosphor	P	2	4,58	4,32562	5,6193
Phosphorchlorid . .	$\frac{1}{6}P + \frac{10}{6}Cl$	11 : 6	4,85	4,78814	6,2201
Phosphorchlorür .	$\frac{1}{4}P + \frac{6}{4}Cl$	7 : 4	4,875	4,74109	6,1600
Phosphorwasserstoff (beide Arten)	$\frac{1}{4}P + \frac{6}{4}H$	7 : 4	1,151	1,18460	1,5388
Quadrihydrocarburet	$2C + 4H$	6 : 1	1,8	1,96078	2,5472
Quecksilber	Hg	$\frac{1}{2}$	7,03	6,97848	9,0655
Quecksilberbromid	$Hg + Br$	2 : 1	12,16	12,37185	16,0719
Quecksilberbromür	$Hg + \frac{1}{2}Br$	3 : 2	10,11	9,67516	12,5687
Quecksilberchlorid	$Hg + Cl$	2 : 1	9,8	9,41881	12,2357
Quecksilberchlorür	$Hg + \frac{1}{2}Cl$	3 : 2	8,35	8,19864	10,6506
Quecksilberjodid .	$Hg + J$	2 : 1	16,2	15,67959	20,3689
Quecksilbersulfurid	$\frac{6}{9}Hg + \frac{1}{9}S$	7 : 9	5,95	5,39167	7,0041
Sauerstoff	O	1	1,1026		1,4323
Schwefel	S	3	6,90	6,65415	8,6442

lutes Gewicht in Grammen, bei 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand von Cubikcentimetern:

2000.	3000.	4000.	5000.	6000.	7000.	8000.	9000.
3,34886	5,02329	6,69772	8,37215	10,04658	11,72101	13,39544	15,06987
1,76380	2,64570	3,52760	4,40950	5,29140	6,17330	7,05520	7,93710
2,60680	33,91020	45,21360	56,51700	67,82040	79,12380	90,42720	101,73060
1,39278	17,08917	22,78556	28,48195	34,17834	39,87473	45,57112	51,26751
2,64966	3,97449	5,29932	6,62415	7,94898	9,27381	10,59864	11,92347
5,33034	22,99551	30,66068	38,32585	45,99102	53,65619	61,32136	68,98653
9,34738	14,02107	18,69476	23,36845	28,04214	32,71583	37,38952	42,06321
2,18970	3,28455	4,37940	5,47425	6,56910	7,66395	8,75880	9,85365
2,52720	3,79080	5,05440	6,31800	7,58160	8,84520	10,10880	11,37240
3,95956	5,93934	7,91912	9,89890	11,87868	13,85846	15,83824	17,81802
8,86754	13,30131	17,73508	22,16885	26,60262	31,03639	35,47016	39,90393
1,23860	16,85790	22,47720	28,09650	33,71580	39,33510	44,95440	50,57370
2,44032	18,66048	24,88064	31,10080	37,32096	43,54112	49,76128	55,98144
2,32014	18,48021	24,64028	30,80035	36,96042	43,12049	49,28056	55,44063
3,07778	4,61667	6,15556	7,69445	9,23334	10,77223	12,31112	13,85001
5,09444	7,64166	10,18888	12,73610	15,28332	17,83054	20,37776	22,92498
8,13114	27,19671	36,26228	45,32785	54,39342	63,45899	72,52456	81,59013
2,14392	48,21588	64,28784	80,35980	96,43176	112,50372	128,57568	144,64764
5,13752	37,70628	50,27504	62,84380	75,41256	87,98132	100,55008	113,11884
4,47148	36,70722	48,94296	61,17870	73,41444	85,65018	97,88592	110,12166
1,30130	31,95195	42,60260	53,25325	63,90390	74,55455	85,20520	95,85585
,73794	61,10691	81,47588	101,84485	122,21382	142,58279	162,95176	183,32073
,00836	21,01254	28,01672	35,02090	42,02508	49,02926	56,03344	63,03762
,86472	4,29708	5,72944	7,16180	8,59416	10,02652	11,45888	12,89124
,28846	25,93269	34,57692	43,22115	51,86538	60,50961	69,15384	77,79807

Namen der Gase.	Bestandtheile eines Volums der zusammengesetzten Gase. Volume.	Verdichtungsverhältnisse.	Specifisches Gewicht.		100
			Beobacht.	Berechnet.	
Schwefelchlorür . .	$\frac{1}{3}$S+Cl	4:3	4,70	4,65838	6,051
Schwefelkohlenstoff	$\frac{2}{6}$S+$\frac{3}{6}$C	5:6	2,6447	2,63944	3,428
Schweflichte Säure	$\frac{1}{6}$S+O	7:6	2,247	2,21162	2,873
Schwefelsäure . . .	$\frac{1}{6}$S+$\frac{9}{6}$O	10:6	3,01	2,76292	3,589
	S$\frac{1}{6}$O+$\frac{1}{2}$O	3:2			
Schwefelwasserstoff	$\frac{1}{6}$S+H	7:6	1,1912	1,17782	1,530
Selen	Se	$\frac{1}{2}$		2,72663	3,542
Selenichte Säure .	Se+O	2:1	4,03	3,82923	4,974
Stickstoff	N	1	0,976		1,267
Stickstoffoxyd . . .	$\frac{1}{2}$N+$\frac{1}{2}$O	1:1	1,03880	1,03930	1,350
Stickstoffoxydul . .	$\frac{1}{2}$N+O	3:2	1,5204	1,52730	1,984
Sumpfgas	$\frac{1}{2}$C+2H	5:2	0,556	0,55900	0,726
Titan	Ti	1		3,34844	4,349
Titanchlorid	$\frac{1}{2}$Ti+2Cl	5:2	6,836	6,55488	8,515
Wasser	H+$\frac{1}{2}$O	3:2	0,6235	0,62010	0,805[illegible]
Wasserstoff	H	1	0,0688	0,06880	0,08[illegible]
Zinn	Sn	1		8,10735	10,53[illegible]
Zinnchlorid	$\frac{1}{2}$Sn+2Cl	5:2	9,1997	8,93433	11,60[illegible]

olutes Gewicht in Grammen, bei 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand von Cubikcentimetern:

2000.	3000.	4000.	5000.	6000.	7000.	8000.	9000.
2,10316	18,15474	24,20632	30,25790	36,30948	42,36106	48,41264	54,46422
6,85766	10,28649	13,71532	17,14415	20,57298	24,00181	27,43064	30,85947
5,74612	8,61918	11,49224	14,36530	17,23836	20,11142	22,98448	25,85754
7,17848	10,76772	14,35696	17,94620	21,53544	25,12468	28,71392	32,30316
3,06016	4,59024	6,12032	7,65040	9,18048	10,71056	12,24064	13,77072
7,08420	10,62630	14,16840	17,71050	21,25260	24,79470	28,33680	31,87890
9,94892	14,92338	19,89784	24,87230	29,84676	34,82122	39,79568	44,77014
2,53580	3,80370	5,07160	6,33950	7,60740	8,87530	10,14320	11,41110
2,70026	4,05039	5,40052	6,75065	8,10078	9,45091	10,80104	12,15117
3,96816	5,95224	7,93632	9,92040	11,90448	13,88856	15,87264	17,85672
1,45238	2,17857	2,90476	3,63095	4,35714	5,08333	5,80952	6,53571
8,69976	13,04964	17,39952	21,74940	26,09928	30,44916	34,79904	39,14892
17,03056	25,54584	34,06112	42,57640	51,09168	59,60696	68,12224	76,63752
1,61112	2,41668	3,22224	4,02780	4,83336	5,63892	6,44448	7,25004
0,17876	0,26814	0,35752	0,44690	0,53628	0,62566	0,71504	0,80442
21,06420	31,59630	42,12840	52,66050	63,19260	73,72470	84,25680	94,78890
23,21278	34,81917	46,42556	58,03195	69,63834	81,24473	92,85112	104,45751

Zusätze.

Zu Seite 17.

Smith (*Philosophical Magazine March.* 1836.) hat eine Trennungsmethode der Baryterde von der Strontianerde angegeben, welche sich auf der verschiedenen Löslichkeit der chromsauren Salze beider Erden gründet. Man setzt zu der neutralen Auflösung beider Erden, nachdem sie mit vielem Wasser verdünnt worden ist, eine Auflösung von neutralem chromsauren Kali, und filtrirt nach einiger Zeit den Niederschlag von chromsaurer Baryterde ab, ohne vorher das Ganze erwärmt zu haben. Es ist schwer aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Strontianerde mit Genauigkeit zu bestimmen, weshalb wohl die Methode von Berzelius den Vorzug verdient.

Zu Seite 47.

Statt des zweifach kohlensauren Kali's kann auch zweifach kohlensaures Natron zur Trennung der Thonerde von der Talkerde angewandt werden; nicht aber kohlensaures Ammoniak, selbst wenn dasselbe auch einen Ueberschufs von Kohlensäure enthält.

Zu Seite 49.

Es ist nothwendig, bei der Trennung der Thonerde von der Kalkerde vermittelst Ammoniak, dieses vorher zu prüfen, ob es ganz frei von kohlensaurem Ammoniak sei. Man vermischt es zu dem Ende in einem Glase, das gut verkorkt werden kann, mit einer Auflösung von

Chlorcalcium oder Chlorbaryum, und sieht, ob nach einiger Zeit die Flüssigkeit klar geblieben ist, oder in derselben sich eine geringe Trübung von kohlensaurer Kalk- oder Baryterde erzeugt hat.

Zu Seite 65.

Um in einem Mangansuperoxyde zu bestimmen, wie grofs die Menge desselben, und die Menge der fremden Substanzen darin sei, hat man mehrere Methoden. Es ist indessen nothwendig, dafs man zuerst den käuflichen zu untersuchenden Braunstein im fein gepulverten Zustande mit verdünnter Salpetersäure behandelt, um die mit ihm gemengten kohlensauren Erden aufzulösen. Für einen technischen Zweck mufs das Gewicht derselben bestimmt werden; es geschieht dies am besten, wenn man eine gewogene Menge des Braunsteins nach der Behandlung mit der verdünnten Säure, wenn dieselbe nach längerer Digestion nichts mehr aufgelöst hat, wieder trocknet, bis er nichts an Gewicht verliert, und sodann wieder wiegt; der Gewichtsunterschied besteht in aufgelösten kohlensauren Erden.

Die einfachste und zweckmäfsigste Methode der Untersuchung ist folgende: Eine gewogene Menge des gereinigten und wohl getrockneten Braunsteins wird in eine kleine gewogene Retorte gethan, die mit einer gewogenen Röhre von Chlorcalcium verbunden ist. Man wendet dazu einen Apparat an, wie er S. 510. abgebildet ist, doch ist es nicht nothwendig, die kleine Vorlage *b.* anzubringen, sondern man leitet die Spitze der Retorte unmittelbar in die Chlorcalciumröhre. Nach dem Glühen zeigt die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre die Menge des entwichenen Wassers (von Manganoxydhydrat herrührend, womit gewöhnlich das Superoxyd verunreinigt ist), und der Gewichtsverlust der Retorte die des Wassers und des entwichenen Sauerstoffs an. Durch's

Glühen in der Retorte ist es indessen nicht möglich, das Superoxyd des Mangans vollständig in Oxydul-Oxyd zu verwandeln. Man schüttet deshalb das in der Retorte erhitzte Oxyd in einen kleinen Platintiegel, und glüht es so lange, bis es nach wiederholten Wägungen keinen Gewichtsverlust zeigt und sich vollständig in Oxyd-Oxydul verwandelt hat. Will man das Glühen über der Lampe mit doppeltem Luftzuge bewirken, so mufs man nur mit kleinen Mengen arbeiten, und es gehört ein recht anhaltendes Glühen dazu, um die Verwandlung vollständig zu bewirken (S. 65.). Bei gröfseren Mengen glüht man das Oxyd durch Kohlenfeuer. 100 Theile vom entwichenen Sauerstoff entsprechen 818,85 Theilen reinen Superoxyds; man sieht, dafs bei diesem Versuche grofse Genauigkeit beobachtet werden mufs, weil eine kleine Menge Sauerstoff einer grofsen Menge von Superoxyd entspricht. 100 Theile vom entwichenen Wasser entsprechen 981,76 Theilen Manganoxydhydrat.

Zu Seite 89.

Es versteht sich von selbst, dafs wenn die Quantität des Eisenoxyds gegen die der Talkerde nicht zu gering ist, man unmittelbar die Auflösung beider Basen mit Ammoniak sättigt, und das Eisenoxyd als bernsteinsaures Eisenoxyd durch bernsteinsaures Alkali fällt. Die S. 89. angegebene Methode bezieht sich nur auf den Fall, wenn die Menge der Talkerde sehr bedeutend, und die des Eisenoxyds sehr gering ist.

Zu Seite 91.

Es ist besser die kleinen Mengen der Talkerde und des Manganoxyduls, deren Auflösung vom bernsteinsaurem Eisenoxyd abfiltrirt wird, für sich zu fällen, und sie nicht mit der Auflösung zu vermischen, welche von der oxalsauren Kalkerde getrennt worden ist, im Fall in letz-

terer Flüssigkeit noch Alkali zugegen ist. Die kleinen Mengen der Talkerde und des Manganoxyduls, die gemeinschaftlich mit dem Eisenoxyde von der Thonerde durch Kali getrennt worden sind, können etwas von letzterem enthalten.

Zu Seite 119.

Um die Zusammensetzung des Kobaltsuperoxyds auszumitteln, bediente sich Winkelblech (Annalen der Pharmacie, Bd. XIII. S. 255.) der Oxalsäure, deren Anwendung bei der Analyse der Superoxyde überhaupt entschieden den Vorzug verdient. Es wird dadurch, unter Kohlensäuregasentwickelung, in oxalsaures Kobaltoxyd verwandelt, das sehr wenig hygroscopisch ist. Es ist hierbei nöthig, dafs das Superoxyd zu einem sehr feinen Pulver gebracht wird (das oxalsaure Kobaltoxyd enthält 2 Atome Wasser und 40,9 Procent Kobaltoxyd).

Da, nach den Untersuchungen von Winkelblech, das Kobaltsuperoxyd in der Zusammensetzung und in mehreren Eigenschaften dem Manganoxyd und Eisenoxyd analog ist, so ist es zweckmäfsig, dasselbe: Kobaltoxyd, und das, was bisher Kobaltoxyd genannt wurde: Kobaltoxydul, zu nennen, was indessen nicht mehr in diesem Handbuche geschehen konnte.

Zu Seite 121.

Um Kobaltoxyd vom Eisenoxyd zu trennen, giebt Scheerer (Poggendorff's Annal., Bd. XLII. S. 104.) eine Methode an, welche sich vorzüglich darauf gründet, dafs die Eisenoxydsalze, wenn sie neutral oder basisch sind, durch's Kochen aus ihren Auflösungen gefällt werden, und welche im Wesentlichen schon Herschel benutzt hat (S. 415.). Sie ist folgende: Beide Oxyde müssen entweder in Schwefelsäure, oder in Chlorwasserstoffsäure, oder in einer Mischung von beiden aufgelöst sein;

die Gegenwart der Salpetersäure mufs dagegen vermieden werden. Man fügt darauf, unter fleifsigem Umrühren, so lange eine Auflösung von Kalihydrat hinzu, bis dafs ein blaues Lackmuspapier nur höchst schwach sauer reagirt. Um diesen Punkt nicht zu überschreiten, mufs man zuletzt eine verdünnte Kaliauflösung anwenden. Sollte man gleichwohl zu viel Kali hinzugefügt haben, so dafs sich keine saure Reaction mehr zeigt, so setzt man wieder so viel von der Säure zu, bis sich nach einigem Umrühren die schwach saure Reaction wieder zeigt, nicht aber so viel, dafs der ganze Niederschlag sich wieder auflöst.

Bei dieser theilweisen Sättigung wird das Eisenoxyd als basisches Salz gefällt. Die schwach saure Reaction dient dabei als Zeichen, dafs noch nicht alles Eisenoxyd gefällt worden ist, indem das neutrale schwefelsaure Kobaltoxyd und das Kobaltchlorid keine Einwirkung auf Lackmuspapier ausüben. Ist die Sättigung bis zu dem erwähnten Grade gebracht worden, so enthält die Auflösung nur einen kleinen Theil des Eisenoxyds, während noch keine Spur von Kobaltoxyd gefällt ist. Man verdünnt darauf die Auflösung mit Wasser, und bringt sie mit dem schon entstandenen Niederschlage zum Kochen. Das Kochen braucht nicht lange fortgesetzt zu werden, da beim Eintreten des Kochpunkts die letzten Mengen des Eisenoxyds als basisches Salz gefällt werden. Man filtrirt die heifse Auflösung und wäscht das basische Eisenoxydsalz mit kochendem Wasser aus. In der filtrirten Auflösung fällt man das Kobaltoxyd durch Kalihydrat auf die gewöhnliche Weise. — Um das Eisenoxyd als solches bestimmen zu können, kann man es auf dem Filtrum mit Ammoniak übergiefsen, wodurch es nach erfolgter Auswaschung von aller Säure befreit wird.

Die Anwesenheit der Salpetersäure mufs bei dieser Trennungsart vermieden werden, weil das basisch salpe-

tersaure Eisenoxyd löslicher ist, als andere basische Eisenoxydsalze. — Die Trennung der Oxyde kann auch durch Ammoniak bewerkstelligt werden; man kann indessen dann nicht bei Anwesenheit von Ammoniak das Kobaltoxyd in der filtrirten Flüssigkeit durch Kalihydratauflösung fällen.

Zu Seite 147.

Auch vermittelst kohlensaurer Baryterde lassen sich, nach Sander, Wismuthoxyd und Bleioxyd nicht von einander scheiden.

Zu Seite 157.

Die Trennung des Wismuthoxyds vom Kupferoxyd gelingt, nach Sander, nicht vermittelst kohlensaurer Baryterde.

Zu Seite 166.

Nach Döbereiner kann Silberoxyd vom Kupferoxyd auch durch ameisensaures Alkali aus einer gehörig verdünnten salpetersauren Auflösung beider Oxyde geschieden werden. Man erwärmt das Ganze so lange, bis keine Kohlensäure sich mehr entwickelt, wodurch das Silberoxyd sich zu metallischem Silber reducirt, das abgeschieden wird. Das Kupferoxyd bleibt aufgelöst.

Zu Seite 245.

Auch zur Analyse einer Legirung von Zinn und Kupfer (Kanonenmetall, Bronze) bedient sich Sobrero (*Annales de Chimie et de Physique, T. LXI. p.* 171.) des trocknen Chlors, welches er über eine gewogene Menge der Verbindung leitet; es erzeugt sich flüchtiges Zinnchlorid, und Chlorkupfer bleibt zurück.

Zu Seite 264.

Man hört, wenn man Schwefelantimon durch Wasserstoffgas in metallisches Antimon verwandeln will, mit dem Erhitzen auf, wenn man entweder keinen Geruch von schweflichter Säure in dem angezündeten, wegströmenden Wasserstoffgase mehr bemerkt, oder besser, wenn ein Glasstab mit Ammoniak befeuchtet, und in einiger Entfernung über die Flamme des wegströmenden Wasserstoffgases gehalten, keine weiſse Nebel erzeugt.

Zu Seite 302.

Von dem durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelarsenik setzt sich ein kleiner Theil so fest an die Wände des Gefäſses und an die Glasröhre, durch welche das Gas in die Flüssigkeit geleitet worden ist, daſs es durch keine mechanische Mittel davon zu trennen ist. Man löst es aber leicht durch einige Tropfen von Ammoniak auf; diese Auflösung setzt man zu der sauren Flüssigkeit, durch welche diese kleine Menge des aufgelösten Schwefelarseniks gefällt wird. Ist in der Auflösung Kobaltoxyd aufgelöst, so wendet man statt des Ammoniaks eine Auflösung von kohlensaurem Natron an, um die kleinen Mengen des Schwefelarseniks aufzulösen, da das Kobaltoxyd nicht vollständig durch Kali aus einer Auflösung gefällt werden kann, welche Ammoniak enthält (S. 118.).

Zu Seite 373.

Ein in diesen Analysen Ungeübter thut am besten, wenn er das Steigen der Flüssigkeit der Flasche in die Kugel vermeiden will, die Mündung der Glasröhre bis auf einige Linien aus der Flüssigkeit herauszuziehen, wenn diese Neigung zum Steigen hat.

Zu Seite 384.

Um die schweflichte Säure in Gasform zu bestimmen, kann man sich des braunen Bleisuperoxyds bedienen, welches jene Säure, indem sie dieselbe in Schwefelsäure verwandelt und schwefelsaures Bleioxyd gebildet wird, vollständig absorbirt. Durch die Raumverminderung des absorbirten schweflichtsauren Gases bestimmt man die Menge desselben. Man kann das Bleisuperoxyd in ein kleines Gläschen legen, und dasselbe mit Handschuhleder überbinden, worauf man an einem eisernen Klaviersaitendraht das Gläschen in das Gefäfs mit schweflichtsaurem Gase durch das Quecksilber bringt. Ist das Bleisuperoxyd gewogen, so kann man auch durch die Gewichtszunahme die Menge der schweflichten Säure bestimmen. — Dafs das schweflichtsaure Gas durch Borax absorbirt, und von andern Gasarten, namentlich vom Kohlensäuregase, getrennt werden kann, ist S. 693. angegeben worden. Die Methode von Gay-Lussac, der Trennung des Schwefelwasserstoffgases vom Kohlensäuregase, die S. 692. erwähnt worden ist, kann auch mit gleichem Erfolge zur Trennung des Kohlensäuregases vom Gase der schweflichten Säure angewandt werden.

Zu Seite 444.

Die kleine Menge der Talkerde, welche, bei der Untersuchung kieselsäurehaltiger Substanzen vermittelst Ammoniak, gemeinschaftlich mit Thonerde und Eisenoxyd gefällt worden ist, bestimmt man besser für sich allein als phosphorsaure Talkerde, indem man sie aus der vom bernsteinsauren Eisenoxyd getrennten Flüssigkeit durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einem Zusatze von Ammoniak fällt. Es ist nicht gut, diese Flüssigkeit mit der zu vermischen, welche vom oxalsauren Kalk abfiltrirt wird.

Zu Seite 462.

Man bestimmt in diesem Falle die Menge der Phosphorsäure besser, wenn man die Flüssigkeit durch Essigsäure sauer macht, und, nachdem die Kohlensäure gänzlich entwichen ist, eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzufügt. In dem gefällten phosphorsauren Bleioxyd mufs noch die Menge der Phosphorsäure bestimmt werden (S. 401.).

Zu Seite 559.

Das Chlorsilber kann indessen noch nach einer anderen Methode analysirt werden. Man legt, wenn dasselbe im geschmolzenen Zustande vorhanden ist, ein Stück reines Eisen oder Zink auf dasselbe, und giefst sodann Wasser auf das Ganze, worauf nach einiger Zeit sich Eisenchlorür oder Chlorzink aufgelöst, und das Chlorsilber sich in metallisches Silber verwandelt hat. Einige Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure befördern die Reduction, und verhindern, dafs das Eisenchlorür durch den Zutritt der Luft einen unlöslichen Eisenoxydniederschlag fallen läfst. Nicht geschmolzenes, sondern im Wasser fein zertheiltes Chlorsilber wird auf dieselbe Weise behandelt; ein Streifen blankes Eisenblech oder eine Zinkstange werden in das Gemenge gestellt. — Nach der Reduction kann das vom überschüssigen Eisen oder Zink getrennte Silber ausgewaschen und gewogen werden; die Auflösung wird durch Salpetersäure sauer gemacht, und durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung das aufgelöste Chlor als Chlorsilber gefällt.

Zu Seite 578.

Eine andere Methode, Jod vom Chlor (so wie auch vom Brom) in den im Wasser auflöslichen Verbindungen zu trennen, ist, nach Balard's und Soubeiran's Vorschlag (*Journal de Pharmacie*, 1828, *p.* 421.), die

das Jod in Kupferjodür zu verwandeln. Dieses ist im Wasser unlöslich, während das zugleich entstehende Kupferchlorid im Wasser auflöslich ist. Versetzt man eine im Wasser auflösliche Jodverbindung, z. B. Jodkalium oder Jodnatrium, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so wird dadurch kein Kupferjodid gebildet, da dieses nicht zu existiren scheint; es bildet sich nur unlösliches Kupferjodür, und die Hälfte des Jods wird frei und bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, wodurch diese braun gefärbt wird. Um alles Jod vollständig als Kupferjodür zu fällen, fällt man, nach Berzelius Vorschlag (Poggendorff's Annalen, Band XII. S. 604.), das aufgelöste Jodmetall mit einer Auflösung von einem Theile krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyds und $2\frac{1}{4}$ Th. krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls. — Das erhaltene unlösliche Kupferjodür wird abfiltrirt und ausgewaschen, man trocknet es, bestimmt dessen Gewicht, und berechnet daraus den Jodgehalt nach den Tabellen. Da die Chlorverbindung unzersetzt bleibt, so kann man in der vom Kupferjodür abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Chlors vermittelst salpetersauren Silberoxyds bestimmen.

Nach Sarphat (*Commentatio de Jodio Lugdini. Batav.* 1835.) ist indessen das so gefällte Kupferjodür immer eisenhaltig, wodurch das Resultat unrichtig wird. Man kann indessen das Jod aus der Auflösung eines Jodmetalles vollständig als Kupferjodür fällen, wenn man sich dazu einer Auflösung des Kupferchlorürs in Chlorwasserstoffsäure bedient. Man bereitet sich diese, wenn man Kupferchlorid glüht, bis kein Chlor mehr entweicht, die geglühte Masse in Chlorwasserstoffsäure löst, die braune Auflösung in eine Flasche bringt, worin sich reine Kupferfeilspähne befinden, und diese verschliefst, wodurch die Auflösung sich entfärbt. Zum Gebrauche mischt man einen Theil der Auflösung mit 12 Theilen Wasser, und setzt so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu,

dafs aus der Auflösung sich kein Kupferchlorür ausscheidet.

Zu Seite 676.

Ist freies Ammoniak oder ein ammoniakalisches Salz in einer sehr verdünnten wäfsrigen Auflösung, so setzt man zu dieser eine gehörige Menge einer Auflösung von Platinchlorid und Chlorwasserstoffsäure, und dampft Alles bei sehr gelinder Hitze bis zur Trocknifs ab, worauf man zu dem Abgedampften ätherhaltigen Weingeist setzt und das ammoniakalische Platindoppelsalz filtrirt.

Anhang.

Im Folgenden ist ganz kurz der Gang angegeben worden, der bei der chemischen Analyse einiger weniger, nicht vielfach zusammengesetzter, häufig vorkommender Substanzen einzuschlagen ist. Es ist dies für Anfänger geschehen, welche nicht Gelegenheit haben, die ersten analytischen Untersuchungen unter der Aufsicht von erfahrenen Chemikern auszuführen, und welche, nach Erlangung allgemeiner chemischer Kenntnisse, nur nach der Anleitung dieses Handbuches, oder ähnlicher Werke, die Bestandtheile in Substanzen, die sie vorher einer qualitativen Analyse unterworfen haben, quantitativ bestimmen wollen. Für diese ist es nothwendig, zur ersten Uebung die Bestandtheile in einigen nicht vielfach zusammengesetzten Substanzen zu bestimmen, wie die sind, die ich im Folgenden gewählt habe. Wollen sie darauf zur Analyse von mehr zusammengesetzten Körpern übergehen, so werden sie sich so viel Uebung und Umsicht erworben haben, dafs sie bei diesen den besten Gang der Untersuchung mit Benutzung dieses Handbuches selbst zu wählen im Stande sind.

Schwefelsaures Eisenoxydul mit Wasser. — Eisenvitriol.

Eine gewogene Menge des Salzes wird in wenigem Wasser aufgelöst, Salpetersäure hinzugefügt, und das Ganze erwärmt (S. 75.). Durch Ammoniak wird darauf aus der mit Wasser verdünnten Auflösung das Eisenoxyd gefällt (S. 75.), und aus dem Gewichte desselben das des Eisenoxyduls berechnet. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht (S. 376.), und die saure Flüssigkeit mit einer Auflösung

von Chlorbaryum versetzt. Aus der erhaltenen Menge der schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge der Schwefelsäure.

Die Menge des Krystallisationswassers erfährt man durch den Verlust (S. 600.), oder in einer zweiten Menge nach der S. 598. angeführten Methode.

Schwefelsaures Kupferoxyd mit Wasser. — Kupfervitriol.

Es ist am vortheilhaftesten, wenn man Ueberfluſs an Material hat, die drei Bestandtheile des Salzes in drei verschiedenen Mengen zu finden.

Die eine Menge dient zur Bestimmung des Krystallisationswassers (S. 597.).

Die zweite Menge wird im Wasser aufgelöst, die Auflösung mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt (S. 376.), und eine Auflösung von Chlorbaryum hinzugefügt, um aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Baryts die Menge der Schwefelsäure zu berechnen.

Die Auflösung der dritten Menge wird mit Kaliauflösung versetzt und das Kupferoxyd heiſs gefällt (S. 154.).

Hat man Mangel an Material, so wird in ein und derselben Menge zuerst das Krystallwasser bestimmt, die Auflösung des wasserfreien Salzes mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird vermittelst verdünnter Schwefelsäure die überschüssig zugesetzte Baryterde abgeschieden (S. 376.), und darauf durch Kalihydrat das Kupferoxyd gefällt.

Kann man ein Kalihydrat anwenden, das keine Spur von schwefelsaurem Kali enthält, so kann man die Untersuchung auf die Weise einfacher durchführen, daſs man nach der Bestimmung des Wassers die Auflösung des Salzes durch Kalihydrat fällt, die vom Kupferoxyd

abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer macht, und dann zur Bestimmung der Schwefelsäure eine Auflösung von Chlorbaryum hinzufügt.

Schwefelsaures Eisenoxydul, gemengt mit schwefelsaurem Kupferoxyd, schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurer Talkerde. — Eine Salzmengung, wie sie bisweilen bei der Bereitung des Eisenvitriols erhalten wird.

Die Auflösung einer gewogenen Menge des Salzes wird durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, um die Menge der Schwefelsäure zu bestimmen (S. 376.). Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird die überschüssige Baryterde durch Schwefelsäure geschieden. Man leitet sodann durch die filtrirte Flüssigkeit, die wegen des Zinkoxydgehalts ziemlich sauer sein mufs (S. 163.), einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, um das Kupferoxyd als Schwefelkupfer zu fällen (S. 159.), das in Kupferoxyd verwandelt wird (S. 161.). Die filtrirte Flüssigkeit wird so lange mäfsig erwärmt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; sie wird darauf mit Salpetersäure behandelt (S. 75.), darauf mit Ammoniak gesättigt, und das Eisenoxyd als bernsteinsaures Eisenoxyd gefällt (S. 79.). Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt, wodurch Schwefelzink gefällt wird (S. 106.), das in Zinkoxyd verwandelt wird (S. 107.). In der davon getrennten Flüssigkeit wird das Schwefelwasserstoff-Ammoniak zerstört (S. 113.), und darauf die Talkerde ihrer Menge nach bestimmt (S. 27.).

Schwefelkupfer mit Schwefeleisen. — Kupferkies.

Derselbe wird fein gerieben, und eine gewogene Menge desselben in einem Kölbchen mit Königswasser

behandelt (S. 349.). Wenn sich der Schwefel mit einer gelben Farbe abgeschieden hat (S. 350.), wird derselbe abgesondert, dem Gewichte nach bestimmt und verbrannt, um zu sehen, ob er rein war (S. 350.). Aus der vom Schwefel abgesonderten Flüssigkeit wird mit Chlorbaryum schwefelsaure Baryterde gefällt (S. 346.), und darauf der Ueberschufs des hinzugesetzten Barytsalzes durch Schwefelsäure abgesondert (S. 349.). Man trennt darauf das Kupferoxyd vom Eisenoxyd durch Schwefelwasserstoffgas (S. 159.), verwandelt das Schwefelkupfer in Kupferoxyd (S. 161.), und berechnet daraus die Menge des Kupfers. In der vom Schwefelkupfer getrennten Flüssigkeit wird, nachdem sie vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit worden ist, das Eisenoxydul in Oxyd durch Erhitzung mit Salpetersäure verwandelt (S. 75.), dasselbe durch Ammoniak gefällt, und aus ihm der Gehalt an Eisen berechnet.

Hat man Ueberflufs an Material, so erleichtert man sich die Analyse, wenn man aus einer gewogenen Menge des Kupferkieses blofs die Menge des Schwefels, und aus einer andern die Mengen des Kupfers und des Eisens bestimmt. Man behandelt beide auf dieselbe Weise mit Königswasser; die oxydirte Flüssigkeit der zweiten Menge wird nach Absonderung des Schwefels sogleich mit Schwefelwasserstoffgas behandelt.

Schwefelsaures Kali, schwefelsaure Thonerde und Krystallisationswasser. — Alaun.

In einer gewogenen gepulverten Menge des Salzes bestimmt man die Menge des Krystallisationswassers durch Glühen mit Bleioxyd (S. 600.). — In der Auflösung einer andern Menge des Salzes fällt man durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak die Thonerde (S. 43.), und bestimmt in der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Kali als schwefelsaures Kali (S. 52.). Zu der Auflösung einer dritten Menge setzt man eine Auflösung von Chlor-

baryum, nachdem man sie mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht hat, um die Menge der Schwefelsäure zu finden (S. 376.).

Schwefelsaures Kali, schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaure Thonerde mit Krystallisationswasser. — Eine Art von Alaun, wie sie im Handel vorkommen kann.

Man bestimmt in einer gewogenen gepulverten Menge des Salzes die gemeinschaftliche Menge des Krystallisationswassers und des Ammoniaks durch Glühen mit Bleioxyd (S. 600.).

In der Auflösung einer zweiten gewogenen Menge des Salzes fällt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum, nachdem man sie sauer gemacht hat, die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde (S. 376.).

Zu der Auflösung einer dritten Menge des Salzes setzt man eine Auflösung von Platinchlorid, dampft die Flüssigkeit sehr vorsichtig, und bei der geringsten Hitze beinahe bis zur Trocknifs ab, und behandelt die trockene Masse mit Alkohol (S. 4.). Die sich ausscheidenden Doppelsalze von Platinchlorid mit Chlorkalium und Chlorwasserstoff-Ammoniak (S. 4. und 675.) werden auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, ihrem Gewichte nach bestimmt, darauf geglüht (S. 5. und 676.), aus dem geglühten Rückstande das Chlorkalium durch Wasser ausgezogen, seinem Gewichte nach bestimmt, und die Menge des Ammoniaks berechnet. Man kann die Doppelsalze auch auf einem nicht gewogenen Filtrum filtriren und glühen, die geglühte Masse mit Wasser behandeln (S. 5.), aus dem erhaltenen Chlorkalium die Menge des Kali's, und aus dem erhaltenen Platin die Menge des Kali's und des Ammoniaks bestimmen, welche man von der gemeinschaftlichen Menge des Ammoniaks und des Wassers abzieht, um die Menge des letztern zu finden.

Zu der Auflösung einer vierten Menge des Salzes

setzt man eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, um die Thonerde zu fällen.

Hat man nur eine geringe Menge des Salzes zur Untersuchung, so wird in einer Quantität die Menge der Schwefelsäure und der Thonerde gemeinschaftlich bestimmt, indem man aus der Auflösung derselben die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak niederschlägt, die abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer macht, und aus ihr durch eine Auflösung von Chlorbaryum die Schwefelsäure fällt.

Eine Legirung aus Kupfer, Zink, mit Zinn, Blei und Eisen. — Messing, Bronze.

Man löst eine gewogene Menge des Messings in Salpetersäure in der Wärme auf; aus der Auflösung scheidet sich durch die Ruhe bisweilen, nicht immer, eine kleine Menge von Zinnoxyd ab, dessen Menge bestimmt wird (S. 240.). Zu der abfiltrirten mit Wasser verdünnten Flüssigkeit setzt man etwas Schwefelsäure, und läfst sie längere Zeit stehen, wodurch sich etwas schwefelsaures Bleioxyd absondert, aus dessen Gewicht man die Menge des Bleies bestimmt. Durch die abgesonderte Flüssigkeit wird ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, um das Kupfer als Schwefelkupfer zu fällen; doch ist es nöthig, zuvor zu der Flüssigkeit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zu setzen, damit durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs kein Schwefelzink gefällt wird (S. 163.). Das Schwefelkupfer verwandelt man in Kupferoxyd (S. 161.), und berechnet daraus die Menge des Kupfers. Die vom Schwefelkupfer gesonderte Auflösung wird durch Abdampfen concentrirt; ist daraus der Geruch von Schwefelwasserstoff verschwunden, so fällt man das Zinkoxyd durch kohlensaures Alkali (S. 105.), und berechnet daraus die Menge des Zinks.

Das Zinkoxyd kann etwas Eisenoxyd enthalten, das

von ihm durch kohlensaure Kalkerde getrennt werden kann (S. 108.).

Auf ähnliche Weise geschieht die Analyse der Bronze und anderer Legirungen des Zinnes und des Kupfers, in welchem kleine Quantitäten von Eisen, Zink und Blei enthalten sein können.

Register.

Aluminium. Bestimmung der Thonerde 43. — Trennung derselben von der Talkerde 45. und 886. — von der Kalkerde 48. und 886. — von der Strontianerde 51. — von der Baryterde 52. — von den Alkalien 52. — von der Beryllerde 53. — von der Thorerde 57. — von der Yttererde 58. — von den Ceroxyden 60. — von der Zirconerde 61. — vom Manganoxydul 67. — vom Eisenoxyd 87. — vom Zinkoxyd 112. — vom Kobaltoxyd 125. — vom Nickeloxyd 135. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 257. — von den Oxyden des Antimons 274. — von der Wolframsäure 280. — von der Molybdänsäure 284. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 296. — von den Säuren des Arseniks 309. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 408. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 430. 438. und 442. — von der Tantalsäure 482. — von der Oxalsäure 503. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 582. — Bestimmung der Thonerde in Mineralwassern 620. und 632.

Antimon. Bestimmung des Antimons 258. und 892. — Trennung desselben vom Zinn 266. — vom Quecksilber 267. und 269. — vom Silber 267. und 272. — vom Kupfer 267. — vom Wismuth 267. — vom Blei 267. — vom Cadmium 267. — vom Kobalt 267. und 273. — vom Zink 267. u. 273. — vom Eisen 267. u. 273. — vom Mangan 267. u. 273. — vom Gold 267. u. 273. —

vom Platin 267. und 272. — vom Uran 273. — vom Nickel 273. — vom Arsenik 319. — vom Tellur 332. — vom Selen 343. — vom Schwefel 356. — vom Chlor 553.

Bestimmung des Antimonoxyds 258. — Trennung desselben von den Zinnoxyden 266. — von den Quecksilberoxyden 267. — vom Silberoxyd 267. — vom Kupferoxyd 267. — vom Wismuthoxyd 267. — vom Bleioxyd 267. — vom Cadmiumoxyd 267. — vom Kobaltoxyd 267. und 273. — vom Zinkoxyd 267. und 273. — vom Eisenoxyd 267. und 273. — vom Manganoxydul 267. u. 273. von den Uranoxyden 273. — vom Nickeloxyd 273. — von den Erden 274. — von den Alkalien 274. — von der antimonichten Säure 274. — von der Antimonsäure 274. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 290. — von den Säuren des Arseniks 320. — von den Säuren des Tellurs 332. — von den Säuren des Selens 343. — von der Phosphorsäure 401.

Bestimmung der antimonichten Säure und der Antimonsäure 258. — Trennung derselben vom Antimonoxyd 274. — Die Trennung derselben von andern Substanzen ist wie die des Antimonoxyds von denselben.

Arsenik. Bestimmung des Arseniks 300. u. 892. — Trennung desselben vom Nickel 309. — vom Kobalt 309. u. 311. — vom Zink 309. und 311. — vom Eisen 309. und 311. — vom Mangan 309. und 311. — vom Quecksilber 310. — vom Silber 310. — vom Kupfer 310. — vom Wismuth 310. — vom Blei 310. — vom Cadmium 310. — vom Zinn 319. — vom Antimon 319. — vom Tellur 333. — vom Selen 343. — vom Schwefel 356. — vom Chlor 548.

Bestimmung der arsenichten Säure 300. — Trennung derselben vom Chromoxyd 309. — von der Titansäure 309. — von den Uranoxyden 309. — vom Nickeloxyd 309. — vom Kobaltoxyd 309. und 311. — vom Zinkoxyd 309. und 311. — vom Eisenoxyd 309. und 311. — vom Manganoxydul 309. und 311. — von den Erden 309. — von den Alkalien 309. — von den Quecksilberoxyden 310. — vom Silberoxyd 310. — vom Kupferoxyd 310. — vom Wismuthoxyd 310. — vom Bleioxyd 310. und 315. — vom Cadmiumoxyd 310. — von den Zinnoxyden 319. — von den Antimonoxyden 319. — von der Arseniksäure 324. — von den Säuren des Tellurs 333. — von den Säuren des Selens 343. — von der Schwefelsäure 382. — von der Phosphorsäure 399.

Bestimmung der Arseniksäure 300. — Trennung derselben vom Bleioxyd 315. — von der Kalkerde 315. — von der Strontianerde 315. — von der Baryterde 315. — von der arsenichten Säure 324. — von Chlorverbindungen 565. — vom Wasser 606. —

Die Trennung der Arseniksäure von andern Substanzen ist wie die der arsenichten Säure von denselben.

Baryum. Bestimmung der Baryterde 14. — Trennung derselben von den Alkalien 15. — von der Strontianerde 17. und 886. — von der Kalkerde 23. — von der Talkerde 37. — von der Thonerde 52. — von der Beryllerde 56. — von der Yttererde 59. — von den Ceroxyden 60. — von der Zirconerde 61. — vom Manganoxydul 74. — vom Eisenoxyd 90. — vom Zinkoxyd 114. — vom Kobaltoxyd 127. — vom Nickeloxyd 137. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 257. — von den Oxyden des Antimons 274. — von der Wolframsäure 280. — von der Molybdänsäure 284. — von der Vanadinsäure 287. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 298. — von den Säuren des Arseniks 309. und 311. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 410. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 477. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 506. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 586.

Beryllium. Bestimmung der Beryllerde 53. — Trennung derselben von der Thonerde 53. — von der Talkerde 55. — von der Kalkerde 55. — von der Strontianerde 56. — von der Baryterde 56. — von den Alkalien 56. — von der Thorerde 57. — von der Yttererde 59. — von den Ceroxyden 60. — von der Zirconerde 62. — vom Manganoxydul 67. — vom Eisenoxyd 87. — vom Zinkoxyd 111. — vom Kobaltoxyd 125. — vom Nickeloxyd 135. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 257. — von den Oxyden des Antimons 274. — von der Wolframsäure 280. — von der Molybdänsäure 284. — von den Säuren des Arseniks 309. — von der Schwefelsäure 375. — von der Kieselsäure 477.

Blei. Bestimmung des Bleies 140. — Trennung desselben vom Cadmium 141. — vom Nickel 141. — vom Kobalt 141. — vom Zink 141. — vom Eisen 141. — vom Mangan 141. — vom Wismuth 147. — vom Kupfer 157. — vom Silber 168. — vom

Quecksilber 177. — vom Platin 210. — vom Gold 229. — vom Zinn 246. — vom Antimon 267. — vom Arsenik 310. und 315. — vom Tellur 330. — vom Selen 337. — vom Schwefel 352. — vom Chlor 558.

Bestimmung des Bleioxyds 140. — Trennung desselben vom Cadmiumoxyd 141. — vom Nickeloxyd 141. — vom Kobaltoxyd 141. — vom Zinkoxyd 141. — vom Eisenoxyd 141. — vom Manganoxydul 141. — von den Erden 141. — von den Alkalien 141. — vom Wismuthoxyd 147. und 891. — von den Uranoxyden 152. — vom Kupferoxyd 157. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 177. — vom Goldoxyd 229. — von den Zinnoxyden 246. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 291. — von den Säuren des Arseniks 310. und 315. — von den Säuren des Tellurs 330. — von den Säuren des Selens 337. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 401. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 471. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 507. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583.

Bestimmung der Bleisuperoxyde 141.

Bor. Trennung desselben vom Fluor 526.

Bestimmung der Borsäure 518. — Trennung derselben von Metalloxyden 519. — vom Bleioxyd 519. — von der Kalkerde 519. — von der Strontianerde 519. — von der Baryterde 519. — von andern feuerbeständigen Basen 519. — von der Kieselsäure 521.

Brom. Bestimmung des Broms 570. — Trennung desseiben vom Chlor 571. — vom Jod 578. und 894. — vom Wasserstoff 684. — Bestimmung des Broms in Mineralwassern 635.

Bestimmung der Bromsäure 575.

Cadmium. Bestimmung des Cadmiums 137. — Trennung desselben vom Nickel 138. — vom Kobalt 138. — vom Zink 138. — vom Eisen 138. — vom Mangan 138. — vom Blei 141. — vom Wismuth 147. — vom Kupfer 159. — vom Silber 166. — vom Quecksilber 178. — vom Golde 228. — vom Zinn 246. — vom Antimon 267. — vom Arsenik 310. — vom Tellur 330. — vom Selen 337. — vom Schwefel 349.

Bestimmung des Cadmiumoxyds 137. — Trennung desselben vom Nickeloxyd 138. — vom Kobaltoxyd 138. — vom Zink-

oxyd 138. — vom Eisenoxyd 138. — vom Manganoxydul 138. — von den Erden 138. — von den Alkalien 138. — vom Bleioxyd 141. — vom Wismuthoxyd 147. — von den Uranoxyden 152. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 178. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 246. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 291. — von den Säuren des Arseniks 310. — von den Säuren des Tellurs 330. — von den Säuren des Selens 337. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 401. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 472. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 507. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 582.

Calcium. Bestimmung der Kalkerde 18. — Trennung derselben von der Strontianerde 21. — von der Baryterde 23. — von den Alkalien 26. — von der Talkerde 34. — von der Thonerde 48. und 886. — von der Beryllerde 55. — von der Thorerde 57. — von der Yttererde 59. — von den Ceroxyden 60. — von der Zirconerde 61. — vom Manganoxydul 70. — vom Eisenoxyd 89. — vom Zinkoxyd 113. — vom Kobaltoxyd 126. — vom Nickeloxyd 136. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 257. — von den Oxyden des Antimons 274. — von der Wolframsäure 280. — von der Molybdänsäure 284. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 298. — von den Säuren des Arseniks 309. und 315. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 410. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 430. 443. und 450. — von der Tantalsäure 482. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 511. — von der Borsäure 519. — von der unterchlorichten Säure 567. — von der Salpetersäure 586. — Bestimmung der Kalkerde in Mineralwassern 618. 624. und 637.

Cerium. Bestimmung der Ceroxyde 59. — Trennung derselben von der Yttererde 59. — von der Beryllerde 60. — von der Thonerde 60. — von der Talkerde 60. — von der Kalkerde 60. — von der Strontianerde 60. — von der Baryterde 60. — von den Alkalien 60. — von der Zirconerde 61. — vom Manganoxy-

dul 66. — vom Eisenoxyd 87. — vom Zinkoxyd 111. — vom Bleioxyd 142. — vom Kupferoxyd 159. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 256. — von der Kieselsäure 476. — von der Tantalsäure 484.

Chlor. Bestimmung des Chlors als Gas und im freien Zustande 542. — in auflöslichen Verbindungen 543. — in flüchtigen Verbindungen 544. — Trennung desselben vom Phosphor 548. — vom Arsenik 548. — vom Schwefel 549. — vom Selen 550. — vom Tellur 552. — vom Titan 553. — vom Zinn 553. — vom Antimon 553. — vom Molybdän 555. — vom Wolfram 555. — vom Chrom 556. — Bestimmung des Chlors in unlöslichen Verbindungen 557. und 894. — Trennung flüchtiger Chlorverbindungen von nicht flüchtigen 562. — Trennung des Chlors von der Kohle 564. — von kieselsauren Verbindungen 564. — von Fluorverbindungen 565. — von arseniksauren Verbindungen 565. — von phosphorsauren Verbindungen 565. — von kohlensauren Verbindungen 565. — Trennung des Chlors vom Brom 571. — vom Jod 576. und 894. — vom Stickstoff 590. — Bestimmung des Chlors in Mineralwassern 613. 624. und 635. — Trennung des Chlors vom Wasserstoff 684.

Bestimmung der unterchlorichten Säure in unterchlorichtsauren Verbindungen 566.

Bestimmung der Chlorsäure und Ueberchlorsäure in chlorsauren und überchlorsauren Verbindungen 566. — Trennung derselben von Chlorverbindungen 569.

Chrom. Bestimmung des Chromoxyds 288. — Trennung desselben vom Antimonoxyd 290. — vom Zinnoxyd 290. — vom Goldoxyd 290. — vom Platinoxyd 290. — von den Quecksilberoxyden 290. — vom Silberoxyd 290. — vom Kupferoxyd 290. — vom Wismuthoxyd 290. — vom Bleioxyd 290. — vom Cadmiumoxyd 290. — vom Nickeloxyd 293. — vom Kobaltoxyd 293. — von den Eisenoxyden 293. — vom Manganoxydul 293. — von der Thonerde 296. — von der Talkerde 297. — von der Kalkerde 298. — von der Strontianerde 298. — von der Baryterde 298. — von den Alkalien 299. — von der Chromsäure 299. — von den Säuren des Arseniks 309. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 383. — von der Phosphorsäure 405. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 465. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 507. — von der Borsäure 519.

Bestimmung der Chromsäure 289. — Trennung derselben

vom Chromoxyd 299. — von der Schwefelsäure 383. — Die Trennung der Chromsäure von andern Substanzen ist wie die des Chromoxyds von denselben.

Eisen. Bestimmung des Eisens 74. — Trennung desselben vom Mangan 78. — vom Zink 107. — vom Kobalt 120. — vom Nickel 134. — vom Cadmium 138. — vom Blei 142. — vom Wismuth 149. — vom Kupfer 159. — vom Silber 166. — vom Quecksilber 179. — vom Rhodium 189. — vom Palladium 192. — vom Iridium 194. — vom Platin 221. — vom Golde 228. — vom Zinn 245. — vom Antimon 267. und 273. — vom Arsenik 314. — vom Tellur 328. — vom Selen 335. — vom Schwefel 349. und 364. — — vom Phosphor 407. und 499. — vom Vanadin 501. — von der Kohle 491. — vom Kiesel 502. — vom Chrom 500. — vom Cyan 591.

Bestimmung des Eisenoxyduls 74. — Trennung desselben vom Manganoxydul 85. — vom Eisenoxyd 91. und 473. — vom Zinkoxyd 110. — vom Kobaltoxyd 121. und 889. — vom Nickeloxyd 135. — von den Uranoxyden 153. — von der Wolframsäure 276. — von der Kieselsäure 473. — von der Kohlensäure 508. — Die Trennung des Eisenoxyduls von andern Substanzen ist wie die des Eisenoxyds von denselben.

Bestimmung des Eisenoxyds 74. — Trennung desselben vom Manganoxydul 78. — von der Zirconerde 85. — von den Ceroxyden 87. — von der Yttererde 87. — von der Thorerde 87. — von der Beryllerde 87. — von der Thonerde 87. — von der Talkerde 88. und 888. — von der Kalkerde 89. — von der Strontianerde 89. — von der Baryterde 90. — von den Alkalien 90. — vom Eisenoxydul 91. — vom Zinkoxyd 107. — vom Kobaltoxyd 120. — vom Nickeloxyd 134. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Rhodiumoxyd 189. — vom Palladiumoxyd 192. — von den Iridiumoxyden 194. — vom Platinoxyd 221. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. und 273. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 293. — von den Säuren des Arseniks 309. und 310. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 374. — von der Phosphorsäure 403. und 415. — von der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 430. 438. und 473. — von der Tan-

talsäure 482. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 508. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 585. — Bestimmung des Eisenoxyds in Mineralwassern 619.

Fluor. Bestimmung des Fluors in Fluorverbindungen 523. — Trennung der Fluorverbindungen vom Wasser 524. — von der Fluorwasserstoffsäure 524. — Trennung des Fluors vom Bor 526. — vom Kiesel 527. — Trennung der Fluormetalle vom Fluorkiesel 529. — von kieselsauren Verbindungen 532. — von phosphorsauren Salzen 538. — von schwefelsauren Salzen 542. — von Chlorverbindungen 565. — Bestimmung des Fluors in Mineralwassern 617. und 621.

Gold. Bestimmung des Goldes 226. — Trennung desselben von andern Metallen 228. — vom Platin 231. — vom Silber 232. vom Kupfer 239. — vom Zinn 245. — vom Antimon 267. — vom Arsenik 318. — vom Tellur 332. — vom Selen 340. — vom Schwefel 355.

Jod. Bestimmung des Jods 575. — Trennung desselben vom Chlor 576. und 894. — vom Brom 578. und 894. — vom Stickstoff 590. — vom Wasserstoff 684. — Bestimmung des Jods in Mineralwassern 635.

Iridium. Bestimmung des Iridiums 194. — Trennung desselben von andern Metallen 194. — vom Osmium 197. — vom Platin, so wie vom Rhodium und Palladium 211.

Kalium. Bestimmung des Kaliums und des Kali's 2. — Trennung desselben vom Natron 7. — vom Lithion 12. — vom Lithion und Natron 13. — von der Baryterde 15. — von der Strontianerde 18. — von der Kalkerde 26. — von der Talkerde 38. — von der Thonerde 52. — von der Beryllerde 56. — von der Thorerde 58. — von der Yttererde 59. — von den Ceroxyden 60. — von der Zirconerde 62. — vom Manganoxydul 74. — vom Eisenoxyd 90. — vom Zinkoxyd 114. — vom Kobaltoxyd 128. — vom Nickeloxyd 137. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — vom Uranoxyd 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Rhodiumoxyd 190. — vom Palladiumoxydul 193. — vom Platinoxyd 209. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 257. — von den Oxyden des Antimons 274. — von der Wolframsäure 281. — von der Molybdänsäure 284. — von der Vanadinsäure 287. — vom Chromoxyd und

der Chromsäure 299. — von den Säuren des Arseniks 309. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 411. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure in Verbindungen, welche durch Säuren zerlegt werden, 430. — in Verbindungen, welche durch Säuren nicht zerlegt werden, 439. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 511. — von der Borsäure 519. — von der unterchlorichten Säure 566. — von der Salpetersäure 586. — vom Wasser 607. — Bestimmung des Kali's in Mineralwassern 614. und 635.

Kiesel. Trennung des Kiesels vom Eisen 502. — vom Fluor 527.

Bestimmung der Kieselsäure 425. — Trennung derselben von Basen in Verbindungen, welche durch Säuren zersetzt werden können, 426. — von der Thonerde 430. — vom Eisenoxyd 430. — von der Kalkerde 430. — von den Alkalien 430. — von der Talkerde 430. und 893. — vom Manganoxydul 430. — von Basen in Verbindungen, welche durch Säuren nicht zersetzt werden können. Zersetzung dieser Verbindungen vermittelst kohlensauren Alkali's 431. — Bestimmung der Alkalien in diesen kieselsauren Verbindungen 439. — Zersetzung derselben vermittelst kohlensaurer Baryterde 440. — Zersetzung derselben vermittelst salpetersaurer Baryterde 445. — Zersetzung derselben vermittelst Flufsspaths 446. — Zersetzung derselben vermittelst Fluorwasserstoffsäure 448. — Zersetzung derselben vermittelst Kali- oder Natronhydrats 452. — Trennung der Kieselsäure vom Wasser 459. — von der Phosphorsäure 460. — von der Schwefelsäure 463. — vom Schwefel 463. — vom Chromoxyd 465. — von der Vanadinsäure 466. — von der Vanadinsäure und der Phosphorsäure 466. — von der Titansäure 466. vom Zinnoxyd 469. — vom Kupferoxyd 470. — vom Uranoxyd 471. — vom Bleioxyd 471. — vom Cadmiumoxyd 472. — vom Nickeloxyd 472. — vom Zinkoxyd 472. — vom Eisenoxydul und vom Eisenoxyd 473. — von der Zirconerde 474. — vom Ceroxydul 476. — von der Yttererde 476. — von der Thorerde 476. — von der Beryllerde 477. — von der Baryterde 477. — von der Strontianerde 477. — von der Tantalsäure 484. — von der Kohle 487. — von der Borsäure 521. — von Fluorverbindungen 532. — von Chlorverbindungen 564. — Bestimmung der Kieselsäure in Mineralwassern 612. und 617.

Kobalt. Bestimmung des Kobalts 115. — Trennung desselben vom Zink 120. — vom Eisen 120. — vom Mangan 121. —

vom

vom Nickel 130. — vom Cadmium 138. — vom Blei 142. — vom Wismuth 149. — vom Kupfer 159. — vom Silber 166. — vom Quecksilber 179. — vom Golde 228. — vom Zinn 245. — vom Antimon 267. und 273. — vom Arsenik 309. und 311. — vom Tellur 331. — vom Selen 340. — vom Schwefel 349. — vom Phosphor 407.

Bestimmung des Kobaltoxyds 115. — Trennung desselben vom Zinkoxyd 120. — vom Eisenoxyd 120. und 889. — vom Eisenoxydul 121. — vom Manganoxydul 121. — von der Thonerde 125. — von der Talkerde 125. — von der Kalkerde 126. — von der Strontianerde 127. — von der Baryterde 127. — von den Alkalien 128. — vom Nickeloxyd 130. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 152. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. und 273. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 293. — von den Säuren des Arseniks 309. u. 311.— von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 403. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Oxalsäure 505. — von der Kohlensäure 508. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583.

Bestimmung des Kobaltsuperoxyds 119. und 889.

Kohle. Bestimmung der Kohle 485. — Trennung derselben von kieselsäurehaltigen Substanzen 487. — vom Phosphor 488. — vom Schwefel 488. — vom Schwefel und Salpeter. Analyse des Schiefspulvers 491. — vom Eisen 491. — vom Chlor 564. — vom Stickstoff 590. — vom Wasserstoff 685.

Bestimmung des Kohlenoxyds 502. — Trennung desselben von andern Gasarten 689.

Bestimmung der Oxalsäure 503. — Trennung derselben von Basen in auflöslichen Verbindungen 503. — von Basen in unauflöslichen Verbindungen 505.

Bestimmung der Kohlensäure 506. — Trennung derselben von mehreren Metalloxyden 507. — von der Talkerde 507. — vom Bleioxyd 507. — vom Cadmiumoxyd 507. — vom Eisenoxydul 508. — vom Manganoxydul 508. — vom Kobaltoxyd 508. — von den Alkalien 511. — von der Baryterde 511. — von der Strontianerde 511. — von der Kalkerde 511. — von Chlorverbindungen 565. — Bestimmung derselben in Mineralwassern 625. und 643.

— in der atmosphärischen Luft 672. — in verschiedenen Gasgemengen 689.

Bestimmung des **Cyans** 590. — Trennung desselben von Metallen 591. — Untersuchung der Doppelcyanmetalle 592. — Bestimmung der Cyansäuren 595. — der Cyanwasserstoffsäure 684.

Bestimmung des **Kohlenwasserstoffs** 685. — Bestimmung des Sumpfgases 685. — des ölbildenden Gases 688. — Trennung beider von einander 686. — vom Kohlenoxydgas 689. — vom Kohlensäuregas 689. — vom Wasserstoffgas 688. — vom Stickstoffgas 690. — vom Sauerstoffgas 690.

Analyse der **organischen Substanzen** 694. — Zerlegung derselben vermittelst chlorsauren Kali's 695. — Zerlegung derselben durch Sauerstoffgas 696. — Zerlegung der organischen Substanzen vermittelst Kupferoxyd 696. — Zerlegung der stickstofffreien organischen Substanzen durch Kupferoxyd 697. — Zerlegung der festen organischen Substanzen 697. — Bestimmung des Wassers 707. — der Kohlensäure 708. — Zerlegung flüssiger organischer Substanzen 714. — Zerlegung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen durch Kupferoxyd 716. — Bestimmung des Atomengewichts organischer Substanzen 726. — Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes flüchtiger organischer und unorganischer Substanzen 732.

Kupfer. Bestimmung des Kupfers 154. — Trennung desselben vom Wismuth 156. — vom Blei 157. — vom Cadmium 159. — vom Nickel 159. — vom Kobalt 159. — vom Zink 159. — vom Eisen 159. — vom Mangan 159. — vom Silber 166. — vom Quecksilber 177. — vom Rhodium 189. — vom Palladium 192. — vom Iridium 194. — vom Platin 211. — vom Golde 239. — vom Zinn 246. und 891. — vom Antimon 267. — vom Arsenik 310. — vom Tellur 331. — vom Selen 340. — vom Schwefel 340. — vom Phosphor 407.

Bestimmung des **Kupferoxyduls** 156. — Die Trennung desselben von andern Substanzen ist wie des Kupferoxyds von denselben.

Bestimmung des **Kupferoxyds** 154. — Trennung desselben vom Wismuthoxyd 156. und 891. — vom Bleioxyd 157. — vom Cadmiumoxyd 159. — von den Uranoxyden 159. — von den Ceroxyden 159. — vom Nickeloxyd 159. — vom Kobaltoxyd 159. — vom Zinkoxyd 159. — vom Eisenoxyd 159. — vom Manganoxydul 159. — von den Erden 159. — von den Alkalien 159. — vom Silberoxyd 166. und 891. — von den Quecksilberoxyden 177. — vom Rhodiumoxyd 189. — vom Palladiumoxyd 192. — vom Platinoxyd

211. — vom Goldoxyd 239. — von den Zinnoxyden 246. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 290. — von den Säuren des Arseniks 310. — von den Säuren des Tellurs 330. — von den Säuren des Selens 337. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 401. — von der Kieselsäure 470. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 509. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583.

Lithium. Bestimmung des Lithiums und des Lithions 10. — Trennung desselben vom Kali 12. — vom Natron 13. — vom Kali und Natron 13. — von der Phosphorsäure 413. — Bestimmung des Lithions in Mineralwassern 616. — Die Trennung des Lithions von andern Substanzen ist ganz dieselbe, wie die des Kali's und des Natrons von denselben. Man sehe daher Kalium oder Natrium.

Magnesium. Bestimmung der Talkerde 27. — Trennung derselben von der Kalkerde 34. — von der Strontianerde 37. — von der Baryterde 37. — von den Alkalien 38. — von der Thonerde 45. und 886. — von der Beryllerde 55. — von der Thorerde 57. — von der Yttererde 59. — von den Ceroxyden 60. — von der Zirconerde 61. — vom Manganoxydul 67. und 888. — vom Eisenoxyd 89. und 888. — vom Zinkoxyd 112. — vom Kobaltoxyd 125. — vom Nickeloxyd 135. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 257. — von den Oxyden des Antimons 274. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 284. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 297. — von den Säuren des Arseniks 309. — von den Säuren des Tellurs 328. von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 410. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 430. und 893. — von der Oxalsäure 505. — von der Kohlensäure 507. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583. — Bestimmung der Talkerde in Mineralwassern 618. 624. und 636.

Mangan. Bestimmung des Mangans 62. — Trennung desselben vom Eisen 78. und 502. — vom Platin 221. — vom Golde 228. — vom Zinn 245. — vom Antimon 267. u. 273. — vom Arsenik 309. und 311. — vom Selen 340. — vom Schwefel 349.

58 *

Bestimmung des Manganoxyduls 62. — Trennung desselben von der Zirconerde 66. — von den Ceroxyden 66. — von der Yttererde 66. — von der Thorerde 66. — von der Beryllerde 67. — von der Thonerde 67. — von der Talkerde 67. u. 888. — von der Kalkerde 70. — von der Strontianerde 73. — von der Baryterde 74. — von den Alkalien 74. — vom Eisenoxyd 78. — vom Eisenoxydul 85. — vom Zinkoxyd 111. — vom Kobaltoxyd 121. — vom Nickeloxyd 135. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Platinoxyd 221. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. und 273. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 293. — von den Säuren des Arseniks 309. und 311. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 403. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 430. — von der Oxalsäure 505. — von der Kohlensäure 508. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583. — Bestimmung des Manganoxyduls in Mineralwassern 619. und 638.

Bestimmung des Manganoxyds, des Manganoxyd-Oxyduls und des Mangansuperoxyds 64. und 887.

Molybdän. Bestimmung der Molybdänsäure 282. — Trennung derselben von Metalloxyden 283. — von Erden 284. — von Alkalien 284.

Natrium. Bestimmung des Natriums und des Natrons 6. — Trennung desselben vom Kali 7. — vom Lithion 13. — vom Lithion und Kali 13. — von der Baryterde 15. — von der Strontianerde 18. — von der Kalkerde 26. — von der Talkerde 38. — von der Thonerde 52. — von der Beryllerde 56. — von der Thorerde 58. — von der Yttererde 59. — von den Ceroxyden 60. — von der Zirconerde 62. — vom Manganoxydul 74. — vom Eisenoxyd 90. — vom Zinkoxyd 114. — vom Kobaltoxyd 128. — vom Nickeloxyd 137. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — vom Uranoxyd 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Rhodiumoxyd 190. — vom Palladiumoxydul 193. — vom Platinoxyd 209. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 257. — von den Oxyden des An-

timons 274. — von der Wolframsäure 281. — von der Molybdänsäure 284. — von der Vanadinsäure 287. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 299. — von den Säuren des Arseniks 309. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 411. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure in Verbindungen, welche durch Säuren zerlegt werden, 430. — in Verbindungen, welche durch Säuren nicht zerlegt werden, 439. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 511. — von der Borsäure 519. — von der unterchlorichten Säure 566. — von der Salpetersäure 586. — vom Wasser 607. — Bestimmung des Natrons in Mineralwassern 614. 624. und 635.

Nickel. Bestimmung des Nickels 128. — Trennung desselben vom Kobalt 130. — vom Zink 133. — vom Eisen 134. — vom Mangan 135. — vom Cadmium 138. — vom Blei 142. — vom Wismuth 149. — vom Kupfer 159. — vom Silber 166. — vom Quecksilber 179. — vom Golde 228. — vom Zinn 245. — vom Antimon 273. — vom Arsenik 309. — vom Tellur 331. — vom Selen 340. — vom Schwefel 349. — vom Phosphor 407.

Bestimmung des Nickeloxyds 128. — Trennung desselben vom Kobaltoxyd 130. — vom Zinkoxyd 133. — vom Eisenoxyd 134. — vom Eisenoxydul 135. — vom Manganoxydul 135. — von der Beryllerde 135. — von der Thonerde 135. — von der Talkerde 135. — von der Kalkerde 136. — von der Strontianerde 137. — — von der Baryterde 137. — von den Alkalien 137. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 152. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von den Oxyden des Antimons 273. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 293. — von den Säuren des Arseniks 309. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 404. — von der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 472. — von der Oxalsäure 505. — von der Kohlensäure 508. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583.

Bestimmung des Nickelsuperoxyds 130.

Osmium. Bestimmung des Osmiums 195. — Trennung desselben von andern Metallen 197. — vom Iridium 197. — vom Platin, so wie vom Palladium und Rhodium, 211.

Palladium. Bestimmung des Palladiums 191. — Trennung desselben von andern Metallen 192. — vom Eisen 192. — vom Kupfer 192. — vom Silber 193. — von den alkalischen Metallen 193. — vom Platin, so wie vom Rhodium, Iridium und Osmium, 211.

Phosphor. Trennung desselben vom Kupfer 407. — vom Eisen 407. u. 499. — vom Nickel 407. — vom Kobalt 407. — von der Kohle 488. — vom Chlor 548. — vom Stickstoff 589. — vom Wasserstoff 690.

Bestimmung der unterphosphorichten Säure 397. — Trennung derselben von Basen 421. — von der Phosphorsäure 423.

Bestimmung der phosphorichten Säure 397. — Trennung derselben von Basen 421. — von der Phosphorsäure 423.

Bestimmung der Phosphorsäure 395. — Trennung derselben von der Schwefelsäure 398. — von den Säuren des Arseniks 399. und 402. — von den Säuren des Selens 399. — von den Säuren des Tellurs 399. — von der Vanadinsäure 400. — von den Oxyden des Antimons 401. — von den Zinnoxyden 401. — vom Goldoxyd 401. — von den Quecksilberoxyden 401. — vom Silberoxyd 401. — vom Kupferoxyd 401. — vom Wismuthoxyd 401. — vom Bleioxyd 401. u. 411. — vom Cadmiumoxyd 401. — vom Kobaltoxyd 403. — vom Zinkoxyd 403. — vom Eisenoxyd 403. — vom Manganoxydul 403. — von den Uranoxyden 404. — vom Nickeloxyd 404. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 405. — von der Yttererde 407. — von der Thonerde 408. — von der Talkerde 410. — von der Kalkerde 410. — von der Strontianerde 410. — von der Baryterde 410. — vom Natron 411. — vom Kali 411. — vom Lithion 413. — von der phosphorichten Säure 423. — von der unterphosphorichten Säure 423. — von der Kieselsäure 460. — von Fluorverbindungen 538. — von Chlorverbindungen 565. — vom Wasser 605. — Bestimmung der Phosphorsäure in Mineralwassern 620. und 638.

Bestimmung des Phosphorwasserstoffs 690. — Trennung desselben vom Wasserstoff 691.

Platin. Bestimmung des Platins 207. — Trennung desselben von mehreren andern Metallen 209. — vom Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium, Kupfer und Eisen. Analyse der in der Natur vorkommenden Platinerze 211. — vom Golde 231. — vom Zinn 245. — vom Antimon 267. — vom Arsenik 318. — vom Tellur 331. — vom Selen 340. — vom Schwefel 355.

Quecksilber. Bestimmung des Quecksilbers 169. — Trennung desselben von Metallen, die sich durch Erhitzung an der Luft

nicht oxydiren 176. — die sich durch Erhitzen an der Luft oxydiren 176. — vom Schwefel 355. — vom Chlor 559.

Bestimmung des Quecksilberoxyduls 176. — Trennung desselben vom Silberoxyd 176. — vom Quecksilberoxyd 185. — Die Trennung des Quecksilberoxyduls von andern Substanzen ist wie die des Quecksilberoxyds von denselben.

Bestimmung des Quecksilberoxyds 169. — Trennung desselben vom Silberoxyd 176. — vom Kupferoxyd 177. — vom Bleioxyd 177. — vom Wismuthoxyd 178. — vom Cadmiumoxyd 178. — von den Uranoxyden 179. — vom Nickeloxyd 179. — vom Kobaltoxyd 179. — vom Zinkoxyd 179. — vom Eisenoxyd 179. — vom Manganoxydul 179. — von den Erden 179. — von den Alkalien 179. — vom Quecksilberoxydul 185. — vom Platinoxyd 209. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 246. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 290. — von den Säuren des Arseniks 310. — von den Säuren des Tellurs 330. — von den Säuren des Selens 337. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 401. — von der Salpetersäure 583.

Rhodium. Bestimmung des Rhodiums 187. — Trennung desselben von mehreren andern Metallen 187. — vom Kupfer 189. — vom Eisen 189. — von den alkalischen Metallen 189. — vom Platin, so wie vom Palladium, Iridium und Osmium, 211.

Schwefel. Bestimmung des Schwefels 346. — Trennung desselben vom Kupfer 349. — vom Cadmium 349. — vom Nickel 349. — vom Kobalt 349. — vom Zink 349. — vom Eisen 349. — vom Mangan 349. — vom Blei 352. — vom Wismuth 354. — vom Silber 354. — vom Quecksilber 355. — vom Golde 355. — vom Platin 355. — vom Zinn 355. — vom Titan 355. — vom Antimon 356. — vom Arsenik 356. — vom Tellur 356. — vom Selen 356. — von den Metallen der Erden 357. — von den Metallen der Alkalien 357. — von andern Metallen in zusammengesetzten Verbindungen 364. — von Metalloxyden 374. — von schwefelsauren Salzen 378. — von unterschweflichtsauren Salzen 389. — von kieselsauren Verbindungen 463. — von der Kohle 488. — von der Kohle und dem Salpeter. Analyse des Schiefspulvers 491. — von der Kohle und dem Eisen 498. — vom Chlor 564. — vom Wasserstoff 691. — Bestimmung des Schwefels in Mineralwassern 642.

Bestimmung der unterschweflichten Säure und deren Salze 387. — Trennung derselben von Schwefelmetallen 389. — von schwe-

felsauren Salzen 392. — Bestimmung derselben in Mineralwassern 645.

Bestimmung der schweflichten Säure und deren Salze 384. und 893. — Trennung derselben von schwefelsauren Salzen 392. — Trennung der schweflichten Säure von der Kohlensäure 489.

Bestimmung der Unterschwefelsäure und deren Salze 386. — Trennung derselben von schwefelsauren Salzen 392.

Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Verbindungen 375. — Trennung derselben von der Kalkerde 376. — von der Baryterde 376. — von der Strontianerde 376. — vom Bleioxyd 376. — von Schwefelmetallen 378. — von der selenichten Säure 380. — von der Selensäure 381. — von den Säuren des Arseniks 382. — von der Vanadinsäure 382. — von der Chromsäure 383. — von der Unterschwefelsäure 392. — vom Aethyloxyd (Schwefelweinsäure) 392. — von der schweflichten Säure 392. — von der unterschweflichten Säure 393. — von der Phosphorsäure 398. — von der Kieselsäure 463. — von Fluorverbindungen 542. — Bestimmung der Schwefelsäure in Mineralwassern 613. u. 636.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffs 358. und 691. — Bestimmung desselben in Mineralwassern 642. — Trennung desselben von andern Gasarten 692.

Selen. Bestimmung des Selens 333. — Trennung desselben von Metallen 340. — vom Tellur 344. — vom Arsenik 343. — vom Antimon 343. — vom Zinn 343. — vom Schwefel 356. — vom Chlor 550. — vom Wasserstoff 694.

Bestimmung der selenichten Säure 331. — Trennung derselben vom Chromoxyd 335. — von den Uranoxyden 335. — vom Nickeloxyd 335. — vom Kobaltoxyd 355. — vom Zinkoxyd 355. — vom Eisenoxyd 355. — vom Manganoxydul 355. — von den Erden 355. — von den Alkalien 355. — von den Quecksilberoxyden 337. — vom Silberoxyd 337. — vom Kupferoxyd 337. — vom Wismuthoxyd 337. — vom Bleioxyd 337. — vom Cadmiumoxyd 337. — von den Säuren des Tellurs 344. — von den Säuren des Arseniks 343. — von den Antimonoxyden 343. — von den Zinnoxyden 343. — von der Selensäure 345. — von der Schwefelsäure 380. — von der Phosphorsäure 399.

Bestimmung der Selensäure 334. — Trennung derselben von Metalloxyden 335. — von der Baryterde und andern Erden 336. — von den Alkalien 336. — von der selenichten Säure 345. — von der Schwefelsäure 381. — von der Phosphorsäure 399. — Die Trennung der Selensäure von andern Substanzen ist wie die der selenichten Säure von denselben.

Silber. Bestimmung des Silbers 164. — Trennung desselben vom Kupfer und andern Metallen 166. — vom Quecksilber 176. — vom Palladium 193. — vom Platin 209. — vom Gold 232. — vom Zinn 246. — vom Antimon 267. — vom Arsenik 310. — vom Tellur 331. — vom Selen 340. — vom Schwefel 354. — vom Chlor 494. und 894.

Bestimmung des Silberoxyds 164. — Trennung desselben vom Kupferoxyd 166. und 894. — von den Uranoxyden 166. — vom Wismuthoxyd 166. — vom Bleioxyd 166. — vom Cadmiumoxyd 166. — vom Nickeloxyd 166. — vom Kobaltoxyd 166. — vom Zinkoxyd 166. — vom Eisenoxyd 166. — vom Manganoxydul 166. — von den Erden 166. — von Alkalien 166. — vom Quecksilberoxyd 176. — vom Quecksilberoxydul 176. — vom Platinoxyd 209. — vom Goldoxyd 232. — von den Zinnoxyden 246. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 290. — von den Säuren des Arseniks 310. — von den Säuren des Tellurs 330. — von den Säuren des Selens 337. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 401. — von der Kieselsäure 429. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 507. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583.

Stickstoff. Bestimmung des Stickstoffs 580. — Trennung desselben vom Phosphor 589. — vom Chlor 590. — vom Jod 590. — von der Kohle 590. — vom Wasserstoff 667. und 674. — vom Sauerstoff. Analyse der atmosphärischen Luft 667.

Bestimmung der Salpetersäure 580. — Trennung derselben von Metalloxyden 582. — von der Baryterde 586. — von der Strontianerde 586. — von den Alkalien 586. — Bestimmung der Salpetersäure in Mineralwassern 641.

Bestimmung der salpetrichten Säure und anderer Oxydationsstufen des Stickstoffs 587.

Bestimmung des Cyans 590. — Trennung desselben von Metallen 590. — Untersuchung der Doppelcyanmetalle 591. — Bestimmung der Cyansäuren 595. — der Cyanwasserstoffsäure 684.

Bestimmung des Ammoniaks 674. — Trennung desselben von Sauerstoffsäuren 675. — vom Wasser 680. — von Wasserstoffsäuren 684.

Analyse der organischen Substanzen 694. — Zerlegung derselben vermittelst chlorsauren Kali's 695. — Zerlegung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen vermittelst Kupferoxyds 716.

Strontium. Bestimmung der Strontianerde 16. — Trennung derselben von Baryterde 17. u. 886. — von den Alkalien 18. — von der Kalkerde 21. — von der Talkerde 37. — von der Thonerde 51. — von der Beryllerde 56. — von der Yttererde 59. — von den Ceroxyden 60. — von der Zirconerde 61. — vom Manganoxydul 73. — vom Eisenoxyd 89. — vom Zinkoxyd 114. — vom Kobaltoxyd 127. — vom Nickeloxyd 137. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 153. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 257. — von den Oxyden des Antimons 274. — von der Wolframsäure 280. — von der Molybdänsäure 284. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 298. — von den Säuren des Arseniks 309. und 311. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 410. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 477. — von der Oxalsäure 504. — von der Kohlensäure 506. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 586. — Bestimmung der Strontianerde in den Mineralwassern 618.

Tantal. Bestimmung der Tantalsäure 481. — Trennung derselben von Metalloxyden und Erden 482. — vom Zinnoxyd 483. — vom Eisenoxyd 483. — von der Wolframsäure 483. — von der Yttererde 484. — vom Uranoxyd 484. — von der Kieselsäure 484.

Tellur. Bestimmung des Tellurs 325. — Trennung desselben von andern Metallen 331. — vom Arsenik 333. — vom Antimon 332. — vom Zinn 332. — vom Selen 344. — vom Schwefel 356. — vom Chlor 552. — vom Wasserstoff 694.

Bestimmung der tellurichten Säure 325. — Trennung derselben vom Chromoxyd 328. — von den Uranoxyden 328. — vom Nickeloxyd 328. — vom Kobaltoxyd 328. — vom Zinkoxyd 328. — vom Eisenoxyd 328. — vom Manganoxydul 328. — von den Erden 328. — von den Alkalien 328. — von den Quecksilberoxyden 330. — vom Silberoxyd 331. — vom Kupferoxyd 330. — vom Wismuthoxyd 330. — vom Bleioxyd 330. — vom Cadmiumoxyd 330. — von den Säuren des Arseniks 333. — von den Antimonoxyden 332. — von den Säuren des Selens 344. — von der Phosphorsäure 399.

Bestimmung der Tellursäure 325. — Die Trennung der Tellursäure von andern Substanzen ist wie die der tellurichten Säure von denselben.

Thorium. Bestimmung der Thorerde 56. — Trennung derselben von der Beryllerde 57. — von der Thonerde 57. — von der Talkerde 57. — von der Kalkerde 57. — von den Alkalien 58. — vom Manganoxydul 66. — vom Eisenoxyd 87. — vom Zinkoxyd 111. — vom Bleioxyd 142. — vom Kupferoxyd 166. — von den Zinnoxyden 245. — von der Kieselsäure 476.

Titan. Bestimmung des Titans 248. — Trennung desselben vom Schwefel 335. — vom Chlor 553.

Bestimmung der Titansäure 248. — Trennung derselben von den Zinnoxyden 251. — vom Goldoxyd 251. — vom Platinoxyd 251. — von den Oxyden des Iridiums 251. — vom Palladiumoxyd 251. — von den Osmiumoxyden 251. — von den Quecksilberoxyden 251. — vom Silberoxyd 251. — vom Kupferoxyd 251. — vom Wismuthoxyd 251. — vom Bleioxyd 251. — vom Cadmiumoxyd 251. — vom Kobaltoxyd 251. — von den Eisenoxyden 251. — vom Manganoxydul 251. — von der Zirconerde 256. — von den Ceroxyden 256. — von der Yttererde 256. — von der Beryllerde 257. — von der Thonerde 257. — von der Talkerde 257. — von der Kalkerde 257. — von der Strontianerde 257. — von der Baryterde 257. — von den Alkalien 257. — von den Säuren des Arseniks 309. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Kieselsäure 466. — von der Oxalsäure 504.

Uran. Bestimmung des Uranoxyduls 151. — Die Trennung desselben von andern Substanzen ist wie die des Uranoxyds von denselben.

Bestimmung des Uranoxyds 150. — Trennung desselben vom Wismuthoxyd 152. — vom Bleioxyd 152. — vom Cadmiumoxyd 152. vom Nickeloxyd 152. — vom Kobaltoxyd 152. — vom Zinkoxyd 152. — von den Oxyden des Eisens 153. — vom Manganoxydul 153. — von der Talkerde 153. — von der Thonerde 153. — von der Kalkerde 153. — von der Strontianerde 153. — von der Baryterde 153. — von den Alkalien 153. — vom Kupferoxyd 159. — — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — von den Zinnoxyden 245. — von den Oxyden des Antimons 273. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von den Säuren des Arseniks 309. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 404. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 471. — von der Tantalsäure 484. — von der Kohlensäure 509. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 584.

Vanadin. Bestimmung des Vanadinsuboxyds und des Vanadinoxyds 285. — Die Trennung desselben von andern Substanzen ist wie die der Vanadinsäure von denselben.

Bestimmung der Vanadinsäure 285. — Trennung derselben von Metalloxyden 286. — vom Bleioxyd 286. — von der Baryterde 287. — von den Alkalien 287. — von der Schwefelsäure 382. — von der Phosphorsäure 400. — von der Kieselsäure 466. — von der Kieselsäure und Phosphorsäure 466.

Wasserstoff. Bestimmung des Wasserstoffs in gasförmigen Verbindungen 647. — Trennung desselben vom Sauerstoff 648. — vom Stickstoff 667. u. 674. — vom Chlor 684. — vom Brom 684. — vom Jod 684. — vom Cyan 684. — von der Kohle 685. — vom Phosphor 690. — vom Schwefel 691. — vom Selen 694. — vom Tellur 694.

Bestimmung des Wassers 596. — in Salzen, welche sich beim Erhitzen nicht verändern, 597. — in Salzen, welche sich beim Erhitzen oxydiren, 598. — in Salzen, welche beim Erhitzen Kohlensäure anziehen, 598. — in Salzen, welche durch's Erhitzen einen Theil der Säure verlieren, 600. — Bestimmung des mechanisch eingeschlossenen Wassers 601. — in Salzen, die sich durch's Erhitzen zersetzen, 602. — Bestimmung des Wassers in Säuren 605. — in Basen 607.

Analyse der Mineralwasser 608. — Analyse der Mineralwasser, welche aufser freier Kohlensäure viel kohlensaure Alkalien und Erdarten aufgelöst enthalten, 609. — Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile der Mineralwasser 609. — der organischen Stoffe in denselben 611. — der Schwefelsäure 613. — des Chlors 613. — des Jods 613. — des Broms 614. — des Natrons 615. — der Phosphorsäure 615. — des Kali's 615. — des Lithions 616. — der Kieselsäure 617. — der Kalkerde 618. — des Manganoxyduls 618. — der Strontianerde 618. — der Talkerde 618. — des Eisenoxyds 619. — der Thonerde 620. — des Fluors 621. — Analyse der Mineralwasser, wenn die Quantität derselben sehr gering ist, 623. — Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile der Mineralwasser 625. — der Kohlensäure 625. — Analyse der Mineralwasser, welche geringe Mengen kohlensaurer Alkalien, und die Erdarten weniger als kohlensaure, sondern gröfstentheils als leicht auflösliche Salze enthalten, 631. — Analyse derselben vermittelst Alkohols 634. — Bestimmung der Chlorverbindungen 635. — der schwefelsauren Salze 636. — der Kieselsäure und der kohlensauren Salze 637. — Analyse dieser Mineralwasser nach einer bessern Methode 638. — Ueber die Art, wie die Bestandtheile eines Mine-

neralwassers in demselben angegeben werden 638. — Bestimmung der salpetersauren Salze 641. — Analyse der schwefelhaltigen Mineralwasser 642. — Bestimmung des Schwefels 642. — der sich aus diesen Mineralwassern entwickelnden Gasarten 644. — der unterschweflichten Säure 645. — Bestimmung der Quellsäure und Quellsatzsäure im Mineralwasser 645.

Bestimmung des Ammoniaks 674. — Trennung desselben von Sauerstoffsäuren 675. — von Wasserstoffsäuren 684. — vom Wasser 680.

Analyse der organischen Substanzen 694. — Zerlegung derselben vermittelst chlorsauren Kali's 695. — Zerlegung derselben durch Sauerstoffgas 696. — Zerlegung der organischen Substanzen vermittelst Kupferoxyd 696. — Zerlegung der stickstofffreien organischen Substanzen durch Kupferoxyd 697. — Zerlegung der festen organischen Substanzen 697. — Bestimmung des Wassers 707. — der Kohlensäure 708. — Zerlegung der flüssigen organischen Substanzen 714. — Zerlegung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen durch Kupferoxyd 716. — Bestimmung des Atomengewichts organischer Substanzen 726. — Bestimmung des spec. Gewichts des Dampfes flüchtiger organischer und unorganischer Substanzen 732.

Wismuth. Bestimmung des Wismuths 145. — Trennung desselben vom Blei 147. — vom Cadmium 149. — vom Nickel 149. — vom Kobalt 149. — vom Zink 149. — vom Eisen 149. — vom Mangan 149. — vom Kupfer 156. — vom Silber 166. — vom Quecksilber 178. — vom Platin 209. — vom Golde 228. — vom Zinn 246. — vom Antimon 267. — vom Arsenik 310. — vom Tellur 330. — vom Selen 337. — vom Schwefel 354.

Bestimmung des Wismuthoxyds 145. — Trennung desselben vom Bleioxyd 147. und 891. — vom Cadmiumoxyd 149. — vom Nickeloxyd 149. — vom Kobaltoxyd 149. — vom Zinkoxyd 149. — vom Eisenoxyd 149. — vom Manganoxydul 149. — von den Erden 149. — von den Alkalien 149. — von den Uranoxyden 152. — vom Kupferoxyd 156. und 891. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 178. — vom Platinoxyd 209. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 246. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 290. — von den Säuren des Arseniks 310. — von den Säuren des Tellurs 330. — von den Säuren des Selens 337. — von der Schwefelsäure 376. — von der Phosphorsäure 401. — von der phosphorichten und un-

terphosphorichten Säure 421. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583.

Wolfram. Bestimmung des Wolframoxyds und der Wolframsäure 275. — Trennung derselben von Metalloxyden 276. — von Erden 280. — von Alkalien 281. — von der Tantalsäure 483.

Yttrium. Bestimmung der Yttererde 58. — Trennung derselben von der Beryllerde 59. — von der Thonerde 59. — von der Talkerde 59. — von der Kalkerde 59. — von der Strontianerde 59. — von der Baryterde 59. — von den Alkalien 59. — von den Ceroxyden 59. — von der Zirconerde 61. — vom Manganoxydul 66. — vom Eisenoxyd 87. — vom Zinkoxyd 111. — vom Bleioxyd 142. — vom Kupferoxyd 166. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 256. — von der Phosphorsäure 407. — von der Kieselsäure 476. — von der Tantalsäure 489.

Zink. Bestimmung des Zinks 105. — Trennung desselben vom Eisen 107. — vom Mangan 111. — vom Kobalt 120. — vom Nickel 133. — vom Cadmium 138. — vom Blei 142. — vom Wismuth 149. — vom Kupfer 159. — vom Silber 166. — vom Quecksilber 179. — vom Golde 228. — vom Zinn 245. — vom Antimon 267. und 273. — vom Arsenik 309. und 311. — vom Tellur 331. — vom Selen 340. — vom Schwefel 349.

Bestimmung des Zinkoxyds 105. — Trennung desselben vom Eisenoxyd 107. — vom Eisenoxydul 110. — vom Manganoxydul 111. — von der Zirconerde 111. — von den Ceroxyden 111. — von der Yttererde 111. — von der Thorerde 111. — von der Beryllerde 111. — von der Thonerde 112. — von der Talkerde 112. — von der Kalkerde 113. — von der Strontianerde 114. — von der Baryterde 114. — von den Alkalien 114. — vom Kobaltoxyd 120. — vom Nickeloxyd 133. — vom Cadmiumoxyd 138. — vom Bleioxyd 142. — vom Wismuthoxyd 149. — von den Uranoxyden 152. — vom Kupferoxyd 159. — vom Silberoxyd 166. — von den Quecksilberoxyden 179. — vom Goldoxyd 228. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 267. und 273. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — von der Vanadinsäure 286. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 293. — von den Säuren des Arseniks 309. und 311. — von den Säuren des Tellurs 328. — von den Säuren des Selens 335. — von der Schwefelsäure 375. — von der Phosphorsäure 403. — von der phosphorichten und unterphos-

phorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 472. — von der Oxalsäure 505. — von der Kohlensäure 508. — von der Borsäure 519. — von der Salpetersäure 583.

Zinn. Bestimmung des Zinns 240. — Trennung desselben vom Silber 246. — vom Kupfer 246. und 891. — vom Wismuth 246. — vom Blei 246. — vom Cadmium 246. — vom Nickel 245. — vom Kobalt 245. — vom Zink 245. — vom Eisen 245. — vom Mangan 245. — vom Antimon 266. — vom Arsenik 319. — vom Tellur 332. — vom Selen 343. — vom Schwefel 355. — vom Chlor 553.

Bestimmung des Zinnoxyduls 240. — Trennung desselben vom Zinnoxyd 247. — Die Trennung des Zinnoxyduls von andern Substanzen ist wie die des Zinnoxyds von denselben.

Bestimmung des Zinnoxyds 240. — Trennung desselben von den Uranoxyden 245. — vom Nickeloxyd 245. — vom Kobaltoxyd 245. — vom Zinkoxyd 245. — vom Eisenoxyd 245. — vom Manganoxydul 245. — von den Erden 245. — von den Alkalien 245. — von den Quecksilberoxyden 246. — vom Silberoxyd 246. — vom Kupferoxyd 246. — vom Wismuthoxyd 246. — vom Bleioxyd 246. — vom Cadmiumoxyd 246. — vom Zinnoxydul 247. — von der Titansäure 251. — von den Oxyden des Antimons 266. — von der Wolframsäure 276. — von der Molybdänsäure 283. — vom Chromoxyd und der Chromsäure 290. — von den Säuren des Arseniks 319. — von den Säuren des Tellurs 322. — von den Säuren des Selens 343. — von der Phosphorsäure 401. — von der phosphorichten und unterphosphorichten Säure 421. — von der Kieselsäure 469. — von der Tantalsäure 483. — von der Oxalsäure 504. — von der Borsäure 519.

Zirconium. Bestimmung der Zirconerde 61. — Trennung derselben von den Ceroxyden 61. — von der Yttererde 61. — von der Beryllerde 61. — von der Thonerde 61. — von der Talkerde 61. — von der Kalkerde 61. — von der Strontianerde 61. — von der Baryterde 61. — von den Alkalien 61. — vom Manganoxydul 66. — vom Eisenoxyd 85. — vom Zinkoxyd 111. — vom Bleioxyd 142. — vom Kupferoxyd 166. — von den Zinnoxyden 245. — von der Titansäure 256. — von der Kieselsäure 474.

STAATSBIBLIOTHEK BAMBERG

Gedruckt bei A. W. Schade.

Buchbinderarbeit
von
Ph. Steinhaeußer
in Ansbach.

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MIDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Rose, Heinrich, 1795-1864

Handbuch der analytischen Chemie

Bd.: 2

Berlin 1838

Bamberg, Staatsbibliothek -- Ch.o.139(2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11438159-2